جامعة حلب
كلية العلوم
قسم الكيمياء

تحديد الكروم (VI) في بعض الخضار بالتحليل الاستقطابي النبضي التفاضلي

رسالة قدمت لنيل درجة الماجستير

في الكيمياء

أعدتها
نادين أفتيم

1431 هـ

2010 م

جامعة حلب
كلية العلوم
قسم الكيمياء

تحديد الكروم (VI) في بعض الخضار بالتحليل الاستقطابي النبضي التفاضلي

رسالة قدمت لنيل درجة الماجستير

في الكيمياء

أعدتها

نادين افتيم

بإشراف

الأستاذة الدكتورة حسنة المنديل

والأستاذة الدكتورة نظيرة سركيس

1431 هـ

2010 م

الجمهورية العربية السورية
جامعة حلب
كلية العلوم

نوقشت هذه الرسالة :

في يوم الأحد 14/ شعبان / 1431 هجرية والمصادف 2010/07/25 ميلادية وأجيزت .

أعضاء لجنة الحكم :

الدكتورة **حسنة المنديل**
أستاذة في الكيمياء التحليلية
كلية العلوم . جامعة حلب
(الأستاذ المشرف)

الدكتورة **هاجر ناصر**
أستاذة مساعدة في الكيمياء التحليلية
كلية العلوم . جامعة تشرين

الدكتور **حسان صديق**
أستاذ مساعد في الكيمياء التحليلية
كلية العلوم . جامعة حلب

الجمهورية العربية السورية
جامعة حلب
كلية العلوم

ـ شهادة ـ

أشهد بأن العمل الموصوف في هذه الرسالة هو نتيجة بحث علمي قامت به **المرشحة نادين أفتيم**، تحت إشراف **الدكتورة حسنة المنديل** الأستاذة في قسم الكيمياء بكلية العلوم و **الدكتورة نظيرة سركيس** الأستاذ المساعد في قسم الكيمياء التحليلية والغذائية بكلية الصيدلة في جامعة حلب.
وأن أي رجوع إلى بحث آخر في هذا الموضوع موثق في النص.

المرشحة	المشرف المشارك	المشرف
نادين أفتيم	**الدكتورة نظيرة سركيس**	**الأستاذة الدكتورة حسنة المنديل**

حلب في 25 / 07 / 2010 م.

CERTIFICATE

It is hereby certified that the work described in this thesis is the result of the author's own investigations under the supervision of **Prof. H. ALMANDIL** and **Prof. N. Sarkis**. in the department of chemistry, university of Aleppo, and any references to other research work has been acknowledged in the text.

Candidate

Nadin AFTIM

Directors of studies: Prof. **H. Al Mandil**

Prof. **N. SarKis**

Date: 25 / 07 / 2010

الجمهورية العربية السورية
جامعة حلب
كلية العلوم

ـ تصريح ـ

أصرح بأن هذا البحث " **تحديد الكروم (VI) في بعض الخضار بالتحليل الاستقطابي النبضي التفاضلي**" لم يسبق أن قبل للحصول على أية شهادة ولا هو مقدم حالياً للحصول على شهادة أخرى .

المرشحة
نادين أفتيم

DECLARATION

It is hereby declared that this work not already been accepted for any degree, and it is not being submitted concurrently for any other degree.

Candidate
Nadin AFTIM

الآن وقد شارفت على إنهاء هذه المرحلة من العلم ، فلابد لي من التوجه بجزيل الشكر والامتنان إلى أساتذتي الأفاضل اللذين قدموا الكثير في سبيل الارتقاء بالعلم والعمل،

وأبدأ بأستاذتي المشرفة

الأستاذة الدكتورة

حسنة المنديل

التي تكرمت بالإشراف على هذا البحث،

وكانت لي خير معين بغزارة علمها ووفرة عطائها ومحبتها وكيف لا وقد قامت بدعمي في كل مراحل البحث من كل قلبها فكانت لي خير معينة وخير صديقة، فإليها أقدم أسمى آيات الامتنان والعرفان بالجميل.

وأخص أيضا بالشكر أستاذتي المشرفة

الأستاذة المساعدة الدكتورة

نظيرة سركيس

التي شاركت بالإشراف على هذا البحث،

ومنحتني من وقتها وجهدها وأحاطتني بالملاحظات القيمة والنصائح السديدة ، وقد ساعدتني على تجاوز كل العقبات التي واجهتني

فساهما مساهمةً جليلةً في إنجاح هذا البحث.

ومن دواعي فخري أن أتوجه بجزيل الشكر إلى الأستاذة المساعدة الدكتورة

هاجر ناصر

التي كرمتني بحضورها وتكبدها عناء السفر ومشاركتها في تحكيم هذه الرسالة

وفائق الشكر والامتنان للأستاذ المساعد الدكتور

حسان صديق

لتكرمه و مشاركته في تحكيم هذا البحث ،

فلهما مني أسمى آيات التقدير والاحترام..

كما أشكر المثل الذي يحتذي بهِ كل باحث

بغزارة علمه وعمق خبرته وتجدد عطائه

الأستاذ الدكتور **عبد العزيز رمضان**

الذي قدم لنا بصدق وسخاء كل ما لديه من علم وخبرة وغرز فينا حب البحث والمتابعة المستمرة لأحدث ما توصل إليه علم الكيمياء التحليلية.

وشكر خاص للأستاذ المساعد الدكتور **أمير حاج صقر** من كلية الصيدلة للتسهيلات التي قدمها كما أشكر الدكتور **سعد أنطكلي** و الدكتورة **أليزابيت سركيس**

وكذلك لابد لي أن أتوجه بجزيل الشكر لكلية العلوم ممثلة بعمادتها

الأستاذ الدكتور **صفوان عاشور** ونائبيه للشؤون العلمية والشؤون الإدارية

ورئيس قسم الكيمياء

كذلك أتوجه بالشكر الجزيل لكلية الصيدلة التي احتضنت هذا البحث ممثلة بعميدها

الاستاذ الدكتور أحمد خليل ونائبيه للشؤون العلمية والشؤون الإدارية

ورؤساء أقسامها

كما أشكر أسرة مختبر بحوث التحليل الآلي في كلية العلوم وأسرة مختبر الكيمياء التحليلية والغذائية في كلية الصيدلة

وأهدي هذا العمل المتواضع

إلى رمز الحنان الوالدي ومثلي الأعلى في الحياة

إلى من وجه خطواتي وأنار لي طريق المستقبل

إلى نبع العطاء الذي لا ينضب.

أبي.

إلى الحب والعطاء

إلى من ساهمت في بناء الأجيال

إلى معلمتي الأولى في مدرسة العلم والمعرفة.

أمي.

إلى إشراقة الحياة .. والفرح المتجدد .. والحماسة الدائمة

إلى القلب النابض بالحب .. المعطي بسخاء .

إلى سندي في أوقات ضيقي وضعفي.

أختي وأخي.

إلى رفيق الدرب ...

من شاركني أحلى وأصعب اللحظات....

ماهر.

إلى من قضيت معهم أجمل أيام حياتي ...

أصدقائي

المقدمة

Preview

ازدادت المخاوف في السنوات الأخيرة من تلوث المواد الغذائية ببعض المواد السامة وخاصة المعدنية منها وما تخلفه هذه الملوثات، ونظراً لأن المواد الغذائية تدخل إلى الجهاز الهضمي ومنه تنتقل إلى الدم ومنه إلى أنحاء الجسم، فإن مخاطر هذه الملوثات ستكون بالغة ومؤثرة ومسببة لأمراض مختلفة ، ومن أهم هذه الملوثات الكروم السداسسي الذي يسبب وجوده في مياه الشرب عيوب خلقية ولادية وسرطانات، كما يسبب وجوده بشكل معلقات هوائية ضررا لسطح الجلد و الجهاز التنفسي العلوي مع احتمال تسببه أيضاً لسرطان الرئة.

يهدف هذا البحث إلى تطوير طريقة لتحديد الكروم السداسي في الخضار بدقة وحساسية عاليتين. ونظراً لوجود أملاح الكروم بكميات ضئيلة في الخضار؛ لذا يتوجب أخذ أوزان كبيرة منها ومعالجتها بإحدى طرائق الترميد الرطب أو الترميد الجاف. وقد اخترنا طريقة التحليل الاستقطابي النبضي التفاضلي الامتزازي لسهولته وانتقائيته وحساسيته العالية في التحديد الكمي .

تم في أبحاث سابقة تحديد بعض الملوثات السامة كالسيلينيوم والتللوريوم والزرنيخ والنحاس والرصاص في العديد من المواد الغذائية والحيوانية والنباتية.

لقد حاولنا في هذا البحث تطوير طريقة تحليلية لتحديد التلوث بالكروم لكي نوجه الأنظار بشكل دقيق وواضح لهذه المشكلة البيئية وقد تركز البحث في النقاط التالية:

1- دراسة تأثير طريقة التحليل الفولط أمبيرومتري النبضي التراكمي الامتزازي في تحديد الكروم السداسي.

2- دراسة تأثير نوع الكهرليت وتركيزه في تحديد الكروم السداسي.

3- دراسة العوامل المختلفة من كمون التراكم وزمن التراكم وسعة النبضة وسرعة دوران المسرى في تحديد الكروم السداسي.

4-دراسة تأثير استخدام الكاشف PAR لأول مرة.

5-دراسة تأثير مزيج من الكاشفين DTPA و PAR معاً لأول مرة.

6- اختبار صلاحية الطريقة لتحديد الكروم السداسي في بعض المواد الغذائية.

وتوصلنا بنتيجة هذه الدراسة ولأول مرة باستخدام كاشف من 4-(2-PYRIDYLAZO)RESORCINOL (PAR) كمادة مازة إلى طريقة تحليلية فولط أمبيرومترية نبضية تراكمية امتزازية لتحديد الكروم السداسي بتراكيز صغيرة جداً في الأوساط المائية ، مما مكننا من تحديده بدقة وحساسية كبيرتين. كما تمكنا من استخدام مزيج الكاشفين PAR و DTPA (Diethylenetriaminepentaacetate) كمواد مازة في التحليل الاستقطابي للكروم السداسي و حصلنا على حساسية فاقت حساسية الطرائق المرجعية بأكثر من 30 مرة .

وبذلك ساهمنا في تحديد الكروم الكلي في بعض المواد الغذائية التي يتناولها الإنسان والتي تؤدي إلى أخطار صحية واقتصادية كبيرة.

الأبحاث السابقة

LITERATURE REVIEWS

1- مقدمة Introduction

يشكل الكروم 0.02 % من مكونات القشرة الأرضية فهو فلز ذو لون رمادي، براق وقاسٍ جداً وسهل الكسر وصعب الانصهار، ومقاوم لعوامل التآكل، ونشاطه الكيميائي ضعيف فلا يتأثر في الشروط العادية بالرطوبة وبأوكسجين الهواء . ويتميز الكروم بأنه جيد النقل للحرارة والكهرباء، ويسلك سلوكاً غريباً قرب الدرجة (37°C)، حيث تتغير فجأةً كثير من خواصه الفيزيائية إذ ينخفض معامل المرونة إلى أدنى قيمة له عند هذه الدرجة، كما تتغير ناقليته الكهربائية ومعامل تمدده الطولي. وهذه الظواهر يتميز بها الكروم ولم يستطع أحد تفسيرها حتى الآن [1-2].

يأخذ الكروم أرقام أكسدة متعددة ويُعد الشكل الثلاثي والسداسي أكثرها ثباتاً [3]، ويعتبر الكروم الثلاثي من عناصر الأثر الهامة في التغذية لأنه يدخل في آلية عمل هرمون الأنسولين البنكرياسي [4]، وفي الاستقلاب الطبيعي للسكر واستقلاب الكولسترول والدهون [5].

وتختلف كمية الكروم الثلاثي التي يحتاجها الفرد بحسب عمره، ومدى النشاط، ومستوى الصحة التي يتمتع بها الجسم، فعلى سبيل المثال الفتيات في العشرينات من العمر تستفدن من جرعة مقدارها(300-200 ميكروغرام في اليوم)، في حين يحتاج الشباب الذكور من نفس العمر إلى (400-300 ميكروغرام في اليوم) و يحتاج ذوي الأعمار من 60-30 سنة إلى 400 ميكروغرام في اليوم و المسنين بعد سن التقاعد يكفيهم(200 ميكروغرام في اليوم) [6].

أما الكروم السداسي فهو عنصر سام للنظام الحيوي والكائنات الحية وبشكل خاص للإنسان؛ حيث يكون قابلاً للنفوذ بسرعة إلى الأغشية الخلوية. إن أملاح الكروم السداسي أكثر سمية بحوالي 1000 مرة من أملاح الكروم الثلاثي بالنسبة للحيوان والنبات[7]. وإن الكروم الثلاثي أكثر وفرة في التربة العضوية جيدة التهوية لأن المواد العضوية ترجع الكروم السداسي إلى ثلاثي، هذا ويظهر التسمم بالكروم فجأة بعد مضي ستة أشهر من التعرض إليه مسبباً الإصابة بالتهابات في جلد اليدين والذراعين والوجه وفي حالات شديدة يصبح الوجه شديد الاحتقان ومتورم ويشعر المصاب بألم شديد في المناطق المصابة. ويسبب التسمم بالكروم السداسي أيضاً إسهال وألم بطني وإقياء وتظهر

التقرحات بالكروم عند الخدوش والجروح وتكون تلك التقرحات قرصية الشكل فتسمى بثقوب الكروم [8]. ومن تأثيراته السمية أيضاً: القرحة المزمنة و التقرحات الجلدية و التخرشات الأنفية وتأثيرات موضعية على الرئة؛ حيث يعمل كعامل مساعد لحدوث سرطان الرئة ويعمل كذلك على تخريب الحمض النووي[10,9].

كما دُرس في منطقة Aktyubinsk (وهي منطقة صناعية كبيرة تحتوي على معامل ضخمة ينتج عنها مركبات كرومية) تراكم أملاح الكروم في النباتات التالية: ذرة – بطاطا– بندورة – خيار – جذر– بهارات بلغارية. ولُوحظ أنه على بعد 20km من تلك المنطقة تكون الخضراوات المنتجة صالحة للاستخدام البشري. انظر الجدول رقم (1) [11] .

الجدول رقم(1)

محتوى الكروم الكلي (الكروم الثلاثي والكروم السداسي) بالميليغرام على الليتر في بعض عينات الخضار على بأبعاد مختلفة من المنطقة الصناعية

الأشهر	2km				15km				20km			
	حزيران	تموز	آب	ايلول	حزيران	تموز	آب	ايلول	حزيران	تموز	آب	أيلول
بطاطا	0.7	1.50	13.00	21.00	0.03	0.04	0.05	2.7	لا يوجد	0.01	0.01	0.01
خيار	10.50	12.25	14.8	21.7	0.08	0.95	1.10	13.5	0.06	0.07	0.08	1.00
بندورة	0.7	1.0	1.6	20.0	0.36	0.45	1.10	2.40	لا يوجد			
جذر	0.29	2.5	4.90	4.0	0.12	0.75	0.91	لا يوجد	1.3	لا يوجد		
بهارات	0.1	0.20	0.70	1.30	0.05	0.23	0.05	0.9	لا يوجد			
ذرة	19.8	20.05	23.95	30.71	13.3	13.9	14.4	17.1	1.2	1.4	1.7	1.7

2- التحليل الاستقطابي **Polarographic Analysis**

يعتمد التحليل الاستقطابي على دراسة التفاعلات الكهركيميائية على مسرى الزئبق القطار (المسرى الكاشف)، الذي يتمتع بخواص منفردة منها: أنه مسرى متجدد باستمرار وشكله كروي وذو سطح نوعي كبير ويمتلك مجال كمون تحليل مهبطي واسع، إن أول من اخترع هذه الطريقة هو العالم

Jaroslav Heyrovsky عام 1922، واحتل منذ ذلك الوقت حيزاً كبيراً وهاماً في التحاليل الالكتروكيميائية ونال نتيجة ذلك جائزة نوبل في الكيمياء عام 1959 [13,12].

يعتمد هذا التحليل على دراسة العمليات المسروية أي قياس شدة التيار وفقاً للكمون المطبق على المسرى، فعند رسم المنحنيات الفولط أمبيرومترية، أي التيار بدلالة تغيرات الكمون، فإن تيار النفوذ الإشباعي يمثل عامل التحديد الكمي، وكمون نصف الموجة $E_{1/2}$ يمثل عامل التحديد النوعي. أثناء المسح الكموني وعندما يصل الكمون إلى ε_{Red} (كمون بداية الإرجاع) أو ε_{Ox} (كمون بداية الأكسدة) فإن المادة الفعالة كهركيميائياً والأسهل إرجاعاً أوأكسدةً تخضع للعملية المسروية [15,14].

1-2 التحليل الاستقطابي النبضي Pulse Polarographic Analysis

إن أول من أثار فكرة التحليل الاستقطابي النبضي العالمان Barker و Jenkin ؛ حيث استخدم هذا النوع من التحليل لزيادة حد الكشف في القياسات الفولط أمبيرومترية، مما أدى إلى زيادة في الحساسية وصلت إلى درجة 10^{-8} M، ونتيجة لذلك فإن التقنيات النبضيَّة الحديثة المحسَّنة ذات الكفاءة العالية حلَّت محل تقنيات التحليل الفولط أمبيرومتري الكلاسيكي في المختبرات التحليلية [16].

وعلى اختلاف أنواع التقنيات الاستقطابية النبضية فإنها تعتمد بشكل أساسي على قياس شدة التيار أثناء تطبيق نبضة كمونية خلال زمن معين على المسرى الكاشف وأثناء بدء النبضة الكمونية فإن تيار الشحن (المكثفة) يتناهى بسرعة كبيرة إلى قيم متناهية في الصغر. وإن الاختلاف بين مجمل التقنيات الاستقطابية هو شكل الموجة الناتجة عن التحليل، ففي كلٍ من التحليل الاستقطابي النبضي التفاضلي Differential-Pulse Polarography والتحليل الاستقطابي النبضي العادي Normal-Pulse Polarography تُطبق نبضة كمونية واحدة على كل قطرة زئبق متساقطة، ويتم التحكم في عمرها (بواسطة مطرقة آلية)، حيث تتزامن النبضة الكمونية مع النمو الأعظمي لقطرة الزئبق وعند هذه النقطة، بالقرب من انتهاء عمر القطرة، يصل تيار فاراداي إلى قيمة عظمى في حين أن تيار المكثفة يتناهى إلى الصفر [17].

2-2-التحليل الاستقطابي النبضي التفاضلي

Differential Pulse Polarographic Analysis

يعد التحليل الاستقطابي النبضي التفاضلي من التقنيات المفيدة جداً من أجل قياس الكميات الزهيدة جداً (الأثر) للمركبات العضوية واللاعضوية ، حيث يتم تطبيق سعات نبضية كبيرة على المسرى العامل فقط لدى انتهاء عمر القطرة أي قبل سقوطها [18]. يقاس التيار في التحليل الاستقطابي النبضي التفاضلي قبل تطبيق النبضة ومرة أخرى بعد حوالي 40 ميلي ثانية من زمن تطبيق النبضة أي عندما يتناهى تيار المكثفة إلى الصفر. يُطرح التيار الثاني المقاس من التيار الأول ويُرسم الفرق بدلالة الكمون المطبق فيكون المنحني الفولط أمبيرومتري الناتج على شكل قمة Peak ارتفاعها I_p يعتبر عامل تحديد كمي ومسقطها على محور الكمون يعطي كمون القمة E_p وهو عامل تحديد نوعي [19] .

3-2- التحليل الفولط امبيرومتري التراكمي Stripping Voltammetric Analysis

يُعد التحليل الفولط أمبيرومتري التراكمي من أكثر طرائق التحليل الإلكتروكيميائية فعالية من أجل تحديد كميات من مرتبة M 10^{-11}إلى 10^{-9}. وتعود الحساسية والانتقائية العالية لهذا التحليل بفعل التراكم قبل إجراء التحديد. وهي أيضاً من أكثر طرائق التحليل التي تعطي دقة في تحديد عناصر الأثر[20]. تتم عملية التراكم والتحديد على نفس المسرى بدون الحاجة لتغيير الوعاء فتحفظ العينة بدون تلوث. ويحدث التراكم بشكل دائم عند كمون ثابت يسمى كمون التراكم E_e على قطرة زئبق ثابتة أو فيلم زئبق أو مسرى غرافيت أو مسرى من معدن ثمين خلال زمن محدد هو زمن التراكم t_e.

وهذا التحليل إما تراكم الكتروكيميائي للمعادن وللمركبات التي تنحل في الزئبق بشكل قليل،أو امتزاز للمركبات المعقدة. ثم في مرحلة التحديد الحقيقية تنتزع المركبات المتراكمة تحليلياً من على المسرى الكاشف، بتفاعل أكسدة أو إرجاع؛ ففي التحليل التراكمي عندما تكون الحلالة متراكمة على قطرة الزئبق أو على مسرى فيلم من الزئبق على شكل ملغمة، فإن عملية التحديد تكون معاكسة لعملية التراكم ومنها اشتق اسم التحليل الفولط امبيرومتري العكوسي (inverse voltammetry)[22,21].

يستخدم التحليل الفولط أمبيرومتري التراكمي المصعدي (ASV) Anodic Stripping Voltammetric من أجل تحديد كل المعادن التي تشكل ملغمة مع الزئبق أو التي تترسب إلكتروكيميائياً على مسرى من الكربون أو مسرى من معدن ثمين.

ونوضح في المعادلة الآتية آلية التحليل الفولط أمبيرمتري المصعدي :

$$Me^{n+} + ne^{-} + (Hg) \underset{Determiation(anodic)}{\overset{Deposition(cathodic)}{\rightleftarrows}} Me°(Hg)$$

ويستخدم التحليل الفولط أمبيرومتري التراكمي المهبطي (CSV) Cathodic Stripping Voltammetric من أجل تحديد الشوارد العضوية واللاعضوية السالبة ولا يوجد فرق بينها وبين التحليل الفولط أمبيرومتري التراكمي المصعدي في عملية التحديد وإنما في عملية التراكم . فإما أن تتراكم الحلالة مصعدياً على سطح المسرى كملح زئبقي قليل الانحلال أوتتراكم مهبطياً على سطح المسرى كمعقدات المعادن الداخلية. إن العملية الأبسط والأكثر تكراراً هي التراكم على شكل ملح زئبق أحادي Hg_2A_2 (تأتي شوارد Hg_2^{2+} من مسرى الزئبق الذي يتأكسد حتى عند كمون سلبي صغير. وفي أغلب الحالات يقع المجال الكموني لتراكم الشوارد السالبة بين 0.2V- و0.4V+ مقابل (Ag/AgCl/ KCl 3 mol/L).

خلال مرحلة التحديد تتم عملية الإرجاع المهبطي للشوارد Hg_2^{2+} المتراكمة على شكل Hg_2A_2 وتوضح آلية الإرجاع بالشكل التالي :

الترسيب : $2Hg \rightleftarrows 2Hg_2^{2+} + 2e$

$2Hg_2^{2+} + 2A^{-} \rightleftarrows Hg_2A_2$

التحديد : $Hg_2A_2 + 2e^{-} \rightleftarrows 2Hg + 2A^{-}$

يمكن استخدام هذه الطريقة لتحديد الشوارد اللاعضوية السالبة من مرتبة الأثر. وترتكز عملية التحديد على إرجاع شوارد الزئبق للمركب القليل الانحلال المترسب على سطح المسرى خلال مرحلة التراكم. كما يمكن أيضاً تحديد المواد العضوية بواسطة التحليل الفولط أمبيرومتري التراكمي المهبطي بطريقة مماثلة لتحديد الشوارد اللاعضوية السالبة. ومن بين هذه المواد التي تتفاعل مع شوارد Hg_2^{2+} : thiols, mercaptans, cycteine, glutathione, thiourea, thioamine acid, uracil derivatives.

استخدمت أيضاً طريقة التحليل الفولط امبيرومتري التراكمي المهبطي بالترسيب المشترك لتحديد عناصر متعددة والمنحلة بشكل ضعيف في الزئبق ومن هذه العناصر نذكر التيليريوم والسيلينيوم والزرنيخ. ويمكن إحداث الترسيب المشترك بإضافة محلول مشارك على سطح المسرى كمعقدات المعادن الداخلية (intermetallic compound) مثل شوارد النحاس الثنائي [23] .

وتوضح الآلية الحاصلة في التحليل التراكمي مع التحديد اللاحق بواسطة CSV أو ASV في معادلة التفاعل التالية:

$$Me_1^{n+} + Me_2^{n+} + 2n\,e^- + (Hg) \rightarrow Me_1^\circ\, Me_2^\circ(Hg) \begin{cases} \xrightarrow{CSV} Me_1^{n-} + Me_2^0(Hg) - ne^- \\ \xrightarrow[ASV]{} Me_1^{n+} + Me_2^{n+} + (Hg_2)^{2+} + (2n+2)e^- \end{cases}$$

2-4- التحليل الفولط أمبيرومتري التراكمي الامتزازي:

Adsorptive stripping voltammetry

يعتمد هذا النوع من التحليل على دمج التراكم الامتزازي والتحديد الفولط أمبيرومتري والذي يعرف بـ adsorptive stripping voltammetry (AdSV) . حيث يتم التحليل بالتراكم الامتزازي على سطح المسرى، ثم يتم التحديد الفولط امبيرومتري بواسطة الأكسدة أو الإرجاع [24]. والتحليل الامتزازي التراكمي هو تحليل كهربائي لكمية مناسبة من المادة الممتزة على سطح المسرى، وتستخدم الطريقة الفولط امبيرومترية التراكمية الامتزازية بشكل جيد لتحديد العناصر التي لا تتراكم أو تتحدد لدى عكس التيار على المسرى أوبسبب العوز لتشكيل ملغمة مع الزئبق ، لقد أصبح التراكم الامتزازي ذو أهمية ضمن عمليات التحليل الكهركيميائي، لأنه يقيس التراكم الامتزازي للعناصر التي لا تشكل ملغمة مع الزئبق أو التي لا تتحدد عملياً ونوعياً لدى عكس التيار على المسرى كالمعادن التالية: الألمينيوم والحديد والكوبالت والنيكل والتيتانيوم والكروم والمولبيدينيوم والتنغستن والأنتموان والفاناديوم واليورانيوم والبلاتينيوم، وهذه المعادن تحتاج لإضافة مادة مازة مناسبة. كما يستخدم طريقة ADSV أيضاً لتحليل أثر العديد من المركبات العضوية.

تدمص المركبات العضوية التي لها خواص فعالة سطحياً مباشرة على سطح المسرى، بينما تدمص المركبات اللاعضوية بكميات ضئيلة جداً على سطح المسرى ، لذا يجب أن تتحول أولاً إلى مركبات ذوابة وقابلة للإدمصاص على المسرى ويتم ذلك بطريقتين إما بإرجاع الذرة المركزية وتوليد بروتون أوبإرجاع بعض الزمر الوظيفية في المركبات المعقدة.

إن قياس التراكم الفولط أمبيرومتري الامتزازي هو أكثر فعالية من قياس التراكم الفولط أمبيرومتري المصعدي ASV لأن مجال حدود الكشف فيه من درجة نانوغرام في الليتر. وتعود الحساسية العالية لطريقة AdSV بأن المركب الممتز يبقى على سطح المسرى . بينما في التحليل ASV ينتشر المعدن المترسب ضمن فلم الزئبق أو قطرة الزئبق. وكنتيجة لما سبق، فإن عامل التراكم المركزي (وهو تركيز الحلالة الموجود على سطح المسرى من أجل عملية التراكم) في الطريقة AdSV هو أكبر من عامل التراكم بعد إجراء عملية التحليل الكهركيميائي للملغمة المتشكلة.

ونوضح فيما يلي بعض طرائق التحليل الفولط امبيرومتري التراكمي الامتزازي وفقاً لعملية تشكل المعقد و آلية التراكم [25]:

1- في الحالة البسيطة تشكل الحلالة M^{n+} معقد ممتز مع (العامل المعقد) L في المحلول ثم تدمص على سطح المسرى الكاشف (تشكل معقد ضمن المحلول):

$$M^{n+} + nL_{(dissolved)} \rightleftarrows ML_n^{n+}{}_{(dissolved)}$$

$$ML_n^{n+}{}_{(dissolved)} \rightleftarrows ML_n^{n+}{}_{(adsorbed)}$$

2- في حالة أخرى يمتز العامل المعقد على سطح المسرى ويحدث تشكل المعقد على سطح المسرى (تشكل المعقد بعد الامتزاز مع العامل المعقد):

$$nL_{(dissolved)} \rightleftarrows nL_{(adsorbed)}$$

$$M^{n+} + nL_{(adsorbed)} \rightleftarrows ML_n^{n+}{}_{(adsorbed)}$$

3- إذا كان M^{n+} لا يشكل مركب فعال سطحياً مع العامل المعقد، يجب على الحلالة أنْ تؤكسد أوْ ترجع الكتروكيميائياً وتتحول لحالة اكسدة مناسبة لتشكل المعقد. وتحدث هذه العملية إما في المحلول أو على سطح المسرى (تشكل المعقد بعد التحول الالكتروكيميائي للحلالة):

$$M^{n+} \pm me^- \rightleftarrows M^{(n\pm m)+}$$

$$M^{(n\pm m)+} + (n\pm m)L_{(dissolved\ or\ adsorbed)} \rightleftarrows M^{(n\pm m)+}L_{(n\pm m)(adsorbed)}$$

3- تحديد الكروم Determination of Chromium

3-1- تحديد الكروم بطيف الامتصاص الذري
Determination of Cr by Atomic Adsorption Spectrometric:

حُدد الكروم الكلي في أغذية الأطفال المصنعة في تركيا بطريقة التحليل بطيف الامتصاص الذري باللهب والفرن الغرافيتي وكان تركيز الكروم 68.8-2.02µg/g [26].

كما حُدد الكروم في القمح القاسي بعد تحويله إلى السميد والمعكرونة بمطيافية الكتلة المتزاوج مع شعلة البلاسما (ICP-MS) وبمطيافية الإصدار الذري المتزاوج مع شعلة البلاسما (ICP-AES)[27]. كما حُدد تركيز الكروم في النسيج الجذري لنبات Eichhoria Solms بمطيافية الكتلة ثنائي الشحنة (SIMS) وبمطيافية الكتلة المتزاوج مع شعلة البلاسما (ICP-MS) وكان تركيز الكروم في النسغ الناقص 0.38µg/g وفي النسغ الكامل 0.63µg/g وفي النسيج النباتي 70µg/g وأكبر تركيز كان في جداران خلايا الوعاء الخشبي [28]. كما حُدد أيضاً في منتجات الحليب واللبنة بطيف الإصدار الذري المتزاوج مع شعلة البلاسما (ICP-AES)[29].

حُدد الكروم الثلاثي والكلي بطيف الامتصاص الذري وذلك بعد إضافة 50ml من حمض الكبريت 0.5mol/L و1ml من 1,5-diphenylcarbazide ذو تركيز 5×10^{-3}mol/L إلى محلول الكروم الثلاثي، ثم يمرر المزيج الناتج على عمود من Resin Amberlite XAD-1180 ثم يغسل العمود بواسطة 8-10ml من حمض الآزوت 1mol/L المنحل في الأسيتون وبسرعة تدفق 2ml/min ثم يحدد الكروم السداسي بطيف الامتصاص الذري عند مجال pH=2.7-6.5، ثم يُجرى أكسدة الكروم الثلاثي إلى سداسي وبذلك يتحدد الكروم الكلي في المحلول ومن طرح القيمتين يتم الحصول على تركيز الكروم الثلاثي. فنتج أن حد الكشف للكروم السداسي هو 7.7µg/L وللكروم الكلي هو 8.6µg/L [30].

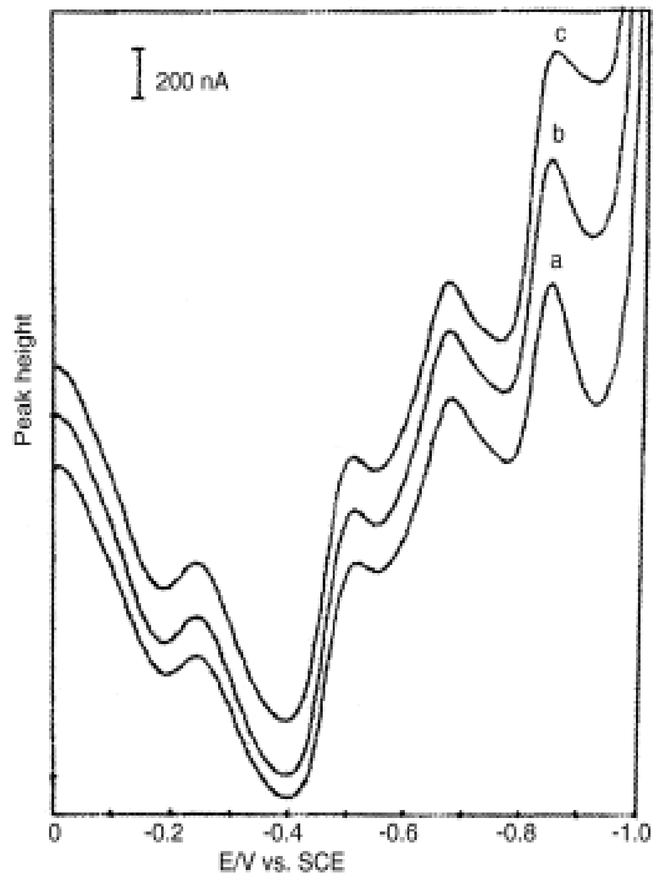
كما حدد الكروم في نبتة قصب السكر (الساق والأوراق) وفي مختلف مراحل تحول السكر وحتى في التربة المحيطة بالنبتة وعلى عمق من 30–60 سم بطيف الامتصاص الذري باللهب وكانت النتائج مطابقة للنتائج التي حددت بواسطة الطرائق التالية: AAS, ICP-AES,INNA [31].

3-2- تحديد الكروم بالتحليل الاستقطابي والفولط أمبيرومتري

Determination of Cr by Polarographic and Voltammetric

حدد الكروم الثلاثي بالتحليل الاستقطابي النبضي التفاضلي DPP على مسرى الزئبق القطار، حيث استخدم 10 ml من واقي خلي تركيزه 1M عند pH=4 وكمون نصف الموجة -0.87V وعند pH=7 وكمون نصف الموجة -1.12V، واستخدمت هذه الطريقة لتحديده في القرنبيط بعد معالجة العينة بالتهضيم الرطب فعند تهضيم العينة لمدة ستة ساعات كان تركيز الكروم 460 µg/g ولمدة 3.5 ساعة كان تركيزه 630 µg/g ولمدة 3 ساعات كان تركيز الكروم 620 µg/g. وكانت كميته في الشتاء 130µg/g وكميته في الصيف 630µg/g [32]، كما هو موضح في الشكل رقم (1).

حدد الكروم السداسي بالتحليل الاستقطابي النبضي التبدلي باستخدام واقي من الخلات (0.1M) عند pH=7 وبوجود اتيلين دي أمين(0.005M) في المياه الطبيعية وتراوحت كميته من 0.035µg/ml إلى 2.0µg/ml وكان حد الكشف 0.010µg/ml [33].



الشكل رقم(1)

تحديد الكروم في عينة القرنبيط بالتحليل الاستقطابي :

(a) 10 مل واقي + 0.1 مل من العينة،

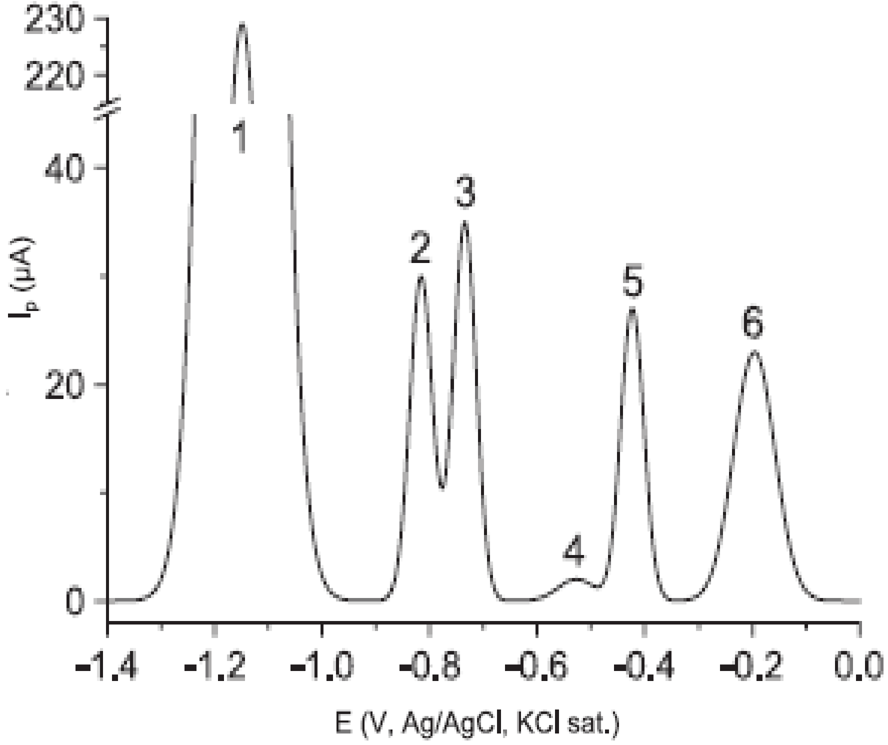
(b) : a + 0.2 مل من Cr(III) ذو تركيز $1\times10^{-3}M$،

(C) : b + 0.2 مل من Cr(III) ذو تركيز $1\times10^{-3}M$

حُدد الكروم السداسي وبعض العناصر المعدنية الأخرى في عينات من القمح بالتحليل الفولط امبيرومتري التراكمي النبضي بالموجة الموجبة المربعة (SWASV) على مسرى الزئبق ذو القطرة المعلقة HMDE عند pH=6.5 بوجود واقي من ثنائي هيدروكسي أمونيوم سيترات (0.1M) وذلك عند درجة حرارة 20±0.5ºC وكمون ترسيب -1.4V وزمن ترسيب 270s ومجال كمون المسح من -1.4V إلى +0.05V وسرعة المسح 100mV/s وسعة النبضة 50mV وكان حد الكشف في هذه الطريقة هو 0.123 µg/g وتراوح في المادة العيارية المرجعية للقمح القاسي مابين 0.423±0.010 µg/g وفي المادة العيارية المرجعية لدقيق القمح µg/g 0.445 ±0.015 [34]،كما هو موضح في الشكل رقم (2) والجدول رقم(2).

حدد الكروم السداسي بوجود النحاس الثنائي والحديد الثلاثي في المياه الصناعية بالتحليل الاستقطابي النبضي التفاضلي باستخدام محلول واقي فوسفاتي عند pH=10-12 وكان أصغر تركيز أمكن تحديده 30µg/l [35].

حدد أيضاً الكروم السداسي في عينات من الطحين والقمح القاسي والأرز بعد تهضيم العينات بالحموض المركزة $HCl-HNO_3-H_2SO_4$ بالتحليل الفولط أمبيرومتري التراكمي المصعدي بالموجة المربعة (SWASV) عند pH 6.9 باستخدام 0.1M من ثنائي هيدروكسيد خلات الأمونيوم على مسرى الزئبق ذو القطرة المعلقة عند كمون ترسيب -1.4V وزمن ترسيب 300s وسرعة مسح 100mV/s وسعة نبضة 50mV وكان حد الكشف 0.069µg/g وأيضا تم مقارنة النتائج التي حُصِل عليها باستخدام تقنية (SWASV) وطيف الامتصاص الذري AAS فكان تركيز الكروم في وجبة القمح 0.096±0.009 µg/g وفي وجبة الطحين 0.077±0.006 µg/g باستخدام (SWASV) وفي وجبة القمح 0.103±0.008 µg/g وفي وجبة الطحين 0.072±0.005µg/g باستخدام AAS، انظر الشكل رقم (3) والجدول رقم (3) [36].



الشكل رقم(2)

تحديد الزنك الثنائي والانتموان الثلاثي والقصدير الثنائي والرصاص الثنائي والكروم السداسي والنحاس الثنائي في عينة من القمح العياري بالتحليل الاستقطابي ذو الموجة المربعة، في واقي من ثنائي هيدروكسي خلات أمونيوم pH:6.9 وقمم العناصر هي:

Cu(II)-6;Cr(VI)-5;Pb(II)-4;Sn(II)-3;Sb(III)-2;Zn(II)-1

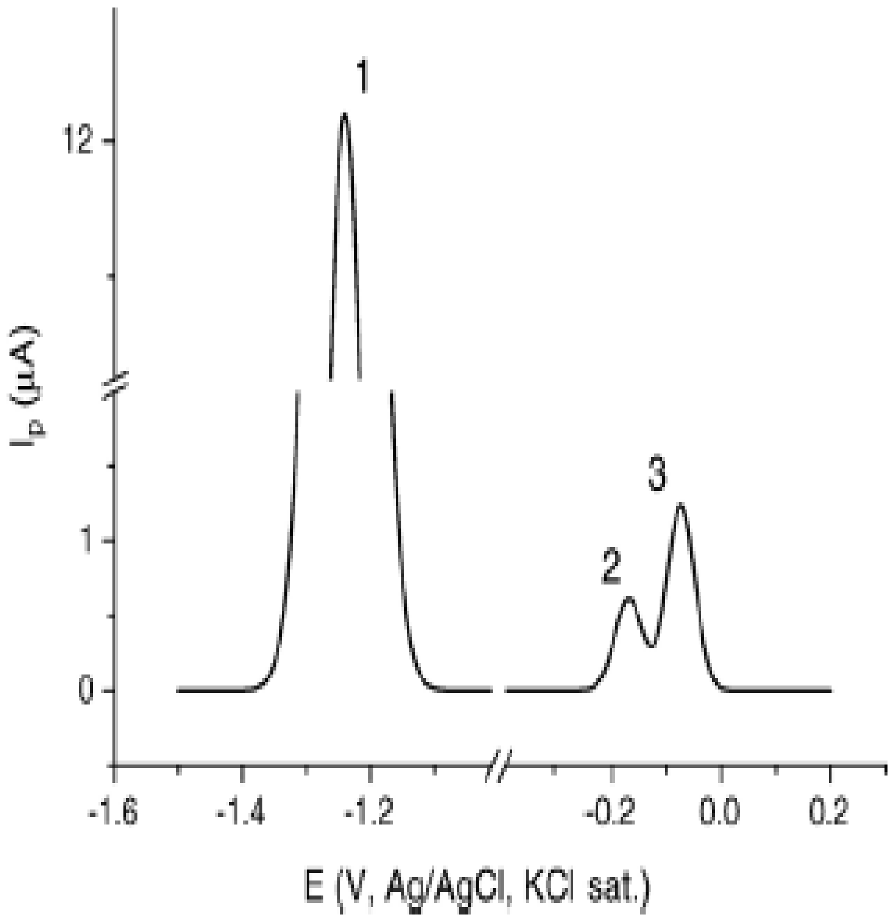
للتراكيز التالية على التسلسل

1- 1.149، 2- 0.819، 3- 0.735، 4- 0.527، 5- 0.423، 6- 0.196 µg/g

الجدول رقم(2)

كمية بعض العناصر المعدنية في بعض أنواع الوجبات الغذائية المحددة بالتحليل الاستقطابي ذي الموجة المربعة

المعادن	الطريقة	meal, SD± X,µg/g		
		وجبات القمح	وجبات الطحين	وجبات الذرة
Cr(VI)	SWASV	0.004±0.169	0.002±0,163	<LOD
	AAS	0.005±0.173	0.002±0.161	<LOD
Pb(II)	SWASV	0.005±0.85	0.04±0.77	0.01±0.23
	AAS	0.04±0.88	0.03±0.75	0.02±0.25
Sn(II)	SWASV	0.003±0.196	0.002±0.158	0.066±0.121
	AAS	0.004±0.194	0.003±0.159	0.05±0.123
Sb(III)	SWASV	0.04±0.76	0.02±0.23	0.03±0.13
	AAS	0.05±0.80	0.03±0.21	0.02±0.11
Cu(II)	SWASV	0.45±8.69	0.23±5.38	0.16±2.28
	AAS	0.49±8.27	0.23±5.38	0.16±2.28
Zn(II)	SWASV	3.2±74.1	2.7±57.3	1.1±15.5
	AAS	3.5±77.6	2.9±55.0	0.9±16.3



الشكل رقم(3)

المنحنيات الاستقطابية بتطبيق الموجة الموجبة التربيعية لشوارد Zn(II)–Cr(VI)–Cu(II) في القمح الكامل باستخدام كهرليت من ثنائي هيدروكسي أمونيوم سيترات pH=6.9 (كمون ترسيب -1.4V وزمن ترسيب 300sec وسرعة المسح 100mV/sec وسعة النبضة 50mV) و قمم العناصر هي

1- Zn(II) ، 2- Cr(VI) ، 3- Cu(II)

للتراكيز التالية: 1- 69.0 ، 2- 0.096 ، 3- 9.45 µg/g

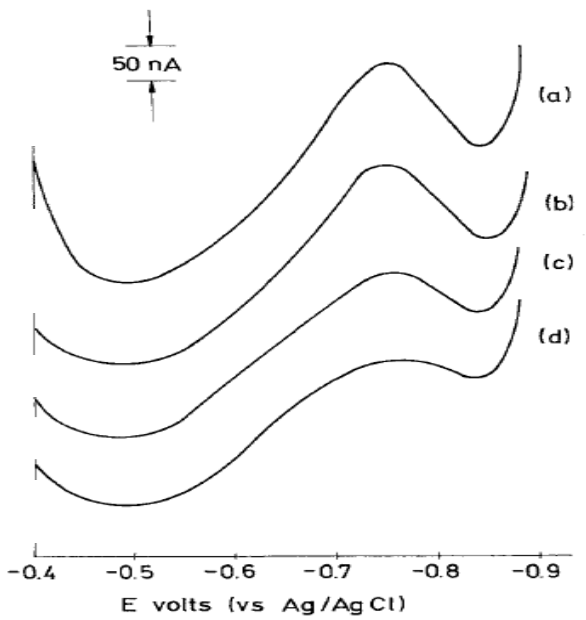
الجدول رقم(3)

تحديد كمية المعادن (µg/g) في الوجبات التجارية بالتحليل الاستقطابي بتطبيق الموجة الموجبة التربيعية باستخدام كهرليت من ثنائي هيدروكسي أمونيوم سيترات pH=6.9 .

المعادن	الطريقة	SD± X,µg/g		
		وجبات القمح	وجبات الطحين	وجبات الارز
Zn(II)	SWASV	2,7±69.0	1.95±49.0	0.9±14.8
	AAS	3.0±71.3	1.23±47.9	1.0±15.6
Cr(VI)	SWASV	0.009±0.096	0.006±0.077	<LOD
	AAS	0.008±0.103	0.005±0.072	<LOD
Cu(II)	SWASV	0.56±9.45	0.23±4.56	0.09±2.01
	AAS	0.49±9.86	0.19±4.42	0.07±1.96
Sb(III)	SWASV	0.05±0.77	0.05±0.85	0.02±0.19
	AAS	0.04±0.75	0.04±0.87	0.02±0.20
Sn(II)	SWASV	0.007±0.169	0.006±0.103	0.005±0.096
	AAS	0.008±0.163	0.005±0.107	0.006±0.092
Pb(II)	SWASV	0.05±0.93	0.005±1.05	0.03±0.35
	AAS	0.06±0.89	0.06±1.03	0.04±0.37
Fe(III)	SWASV	2.30±53.1	1.90±45.1	1.70±31.8
	AAS	2.00±55.0	1.80±44.3	1.60±31.0
Mn(II)	SWASV	0.80±15.8	0.80±10.5	0.160±3.69
	AAS	0.90±16.5	0.70±11.2	0.140±3.77
Mo(VI)	SWASV	0.037±0.721	0.025±0.230	<LOD
	AAS	0.035±0.690	0.027±0.249	<LOD

حدد الكروم بالتحليل الاستقطابي النبضي التفاضلي عند pH=2 وكمون نصف الموجة 0.90 V- وعند pH=4 وكمون نصف الموجة 0.92 V- حيث استخدمت هذه الطريقة لتحديده في الخضار في تركيا وأجريت الدراسة على نبات brassica (يشبه الملفوف يستعمل كغذاء أساسي في منطقة البحر الأسود) فكان كميته 23µg/g [37] .

حدد الكروم الثلاثي والكلي بالتحليل الاستقطابي على مسرى قطرة الزئبق الساكنة SMDE في واقي من كلوريد البوتاسيوم (0.1M) المعدل إلى pH=3 بواسطة حمض كلور الماء (0.2M) فكان أصغر تركيز أمكن تحديده من الكروم الثلاثي هو 0.1µg/ml ولدى استخدام واقي من 0.2 M KSCN / 0.2 M HOAC وعدل حتى pH 2.6 فكان اصغر تركيز تم تحديده للكروم الكلي 62.5ng/ml وكانت الحساسية 12.5ng/ml، انظر الأشكال (4 - 6) [38].

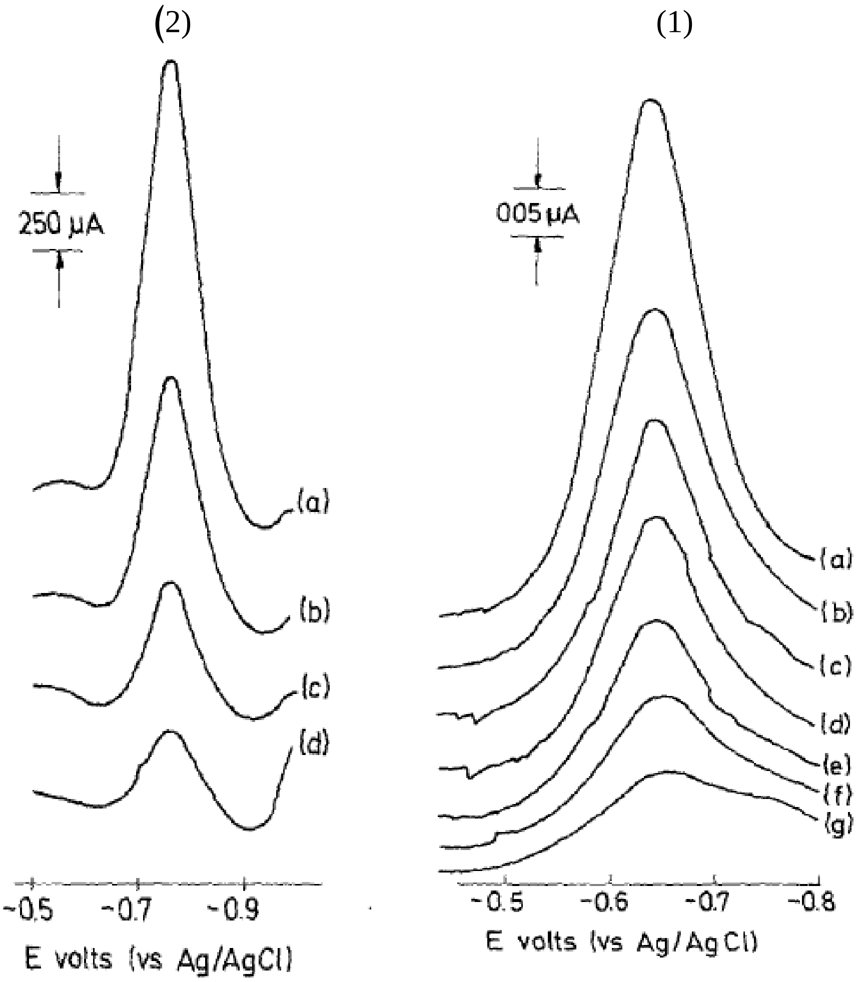


الشكل رقم(4)

المنحني الاستقطابي النبضي التفاضلي للكروم الثلاثي على مسرى SMDE، في وسط من KCl ذو تركيز 0.1M وسعة نبضة 100 mV وزمن النبضة 1sec وسرعة المسح 2mV/sec ومجال المسح الكموني من

-0.4V إلى -0.9V

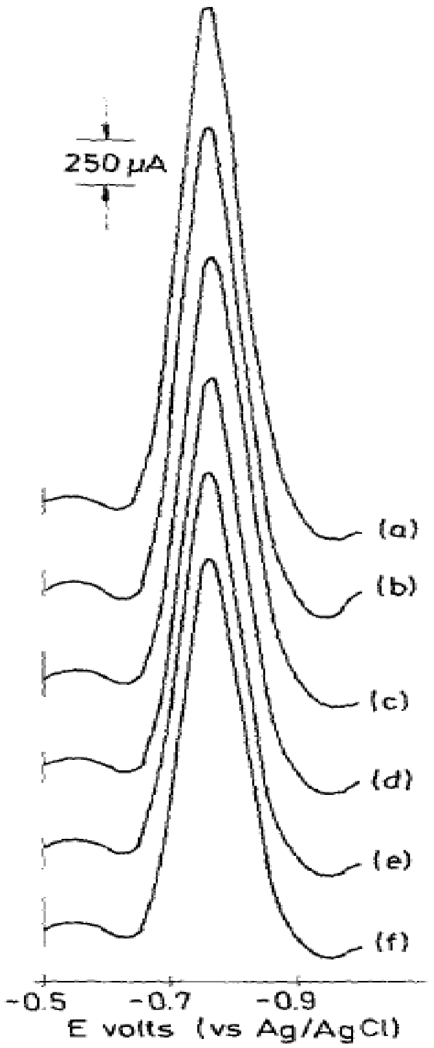
حيث تركيز الكروم الثلاثي a- 75، b- 50، c- 25، d- 12.5 ng/L



الشكل رقم (5)

المنحنيات النبضية التفاضلية على المسرى SMDE الوسط في (1) هو KCl (0.1M) و HCl (0.2M) و $HCrO_4^-$ (0.2M) والوسط في (2) هو KSCN (0.2M) و HOAc (0.2M) عند سعة نبضة 100mV وزمن النبضة 1s وسرعة المسح 2mV/s ومن اجل تراكيز مختلفة للكروم الثلاثي (1) a- 1، b- 0.6، c- 0.5، d- 0.4، e- 0.3، f- 0.2، g- 0.1 µg/mL .

و كروم سداسي (2): a- 2.6، b- 1.3، c- 0.65، d- 0.26 µg/mL.

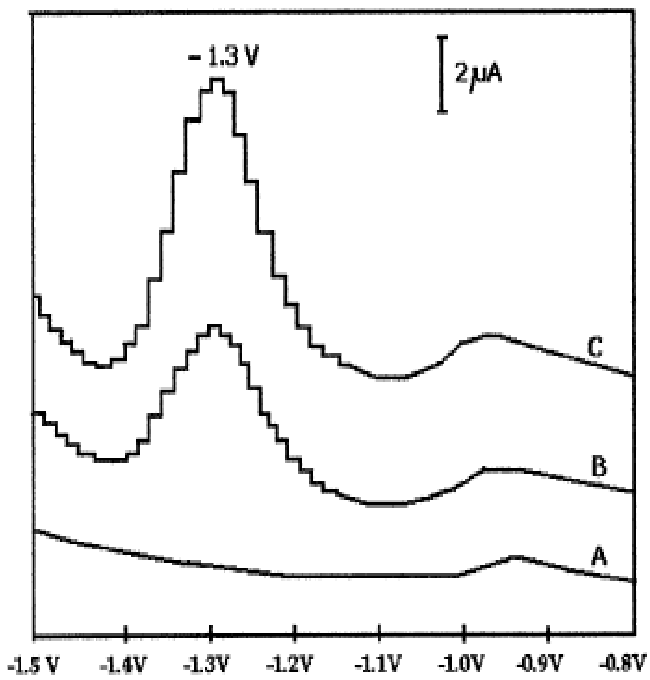


الشكل رقم (6)

المنحنيات النبضية التفاضلية على المسرى SMDE في وسط من $HCrO_4^-$ (0.05mM) و( )KSCN 0.2M و(HOAc(0.2 وذلك عند سعة نبضة 100mV وزمن النبضة 1sec وسرعة المسح 2mV/s، لتراكيز مختلفة من الكروم الثلاثي

a- 1000، b- 700، c- 500، d- 250، e- 125، f- 62.5 ng/mL

حُدد الكروم السداسي بالتحليل فولط امبيرومتري الامتزازي التراكمي بحساسية عالية في المياه المعدنية وباستخدام 2,2′-bipyridine 0.5µM وبوجود NH_4Cl (0.1M) و(0.4M) $NaNO_2$ عند pH=6.0 وذلك عند كمون الترسيب 0.2V-، زمن ترسيب 60sec، سعة النبضة 30mV، سرعة المسح 30mV/s، فكان كمون القمة 1.3V- وحد الكشف 0.02ppb (3.8×10^{-10} M) ، انظر الشكل رقم (7)[39].



الشكل رقم (7)

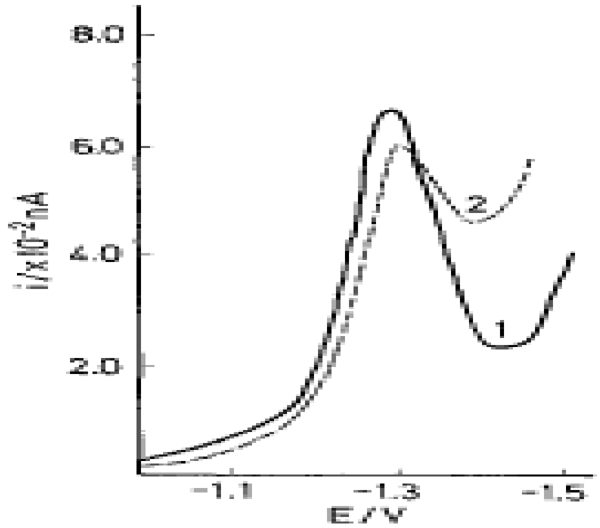
المنحني الفولط أمبيرومتري المصعدي

A–لمحلول يحتوي على NH_4Cl;0.1M و bipyridine;0.5µM و $NaNO_2$;0.4M

B–لمحلول يحتوي على 0.2ppb من Cr(VI)، C–لمحلول يحتوي على 0.4ppb من Cr(VI)

حُدد الكروم الكلي بالتحليل الفولط أمبيرومتري التراكمي الامتزازي وباستخدام نمط التحليل SW وذلك بوجود $NaNO_3$(0.05M); CH_3COONa (0.04M); TTHA (0.01M) عند pH=5.6، وذلك عند كمون ترسيب 1.0V-، زمن امتزاز 270Sec، فكان حد الكشف 15ng/L و RSD=3.5% من أجل تركيز للكروم 200ng/L ≥ حيث يُظهر المنحني الاستقطابي موجة إرجاع الكروم الثلاثي إلى ثنائي عند كمون نصف الموجة 1.17V- وعندما يزداد تركيز شوارد النترات فإن نسبة أكسدة $Cr(II) \rightarrow Cr(III)$ تزداد حتى قيمة لتركيز شوارد النترات من 1.2M إلى 1.4M

وعند زيادة تركيز شوارد النترات أكثر من 1.4M فإن تيار القمة يتناقص ببطء وذلك بسبب انخفاض امتزاز Cr(III)-TTHA عند التراكيز العالية للكهرليت، كما هو موضح في الشكل رقم (8).

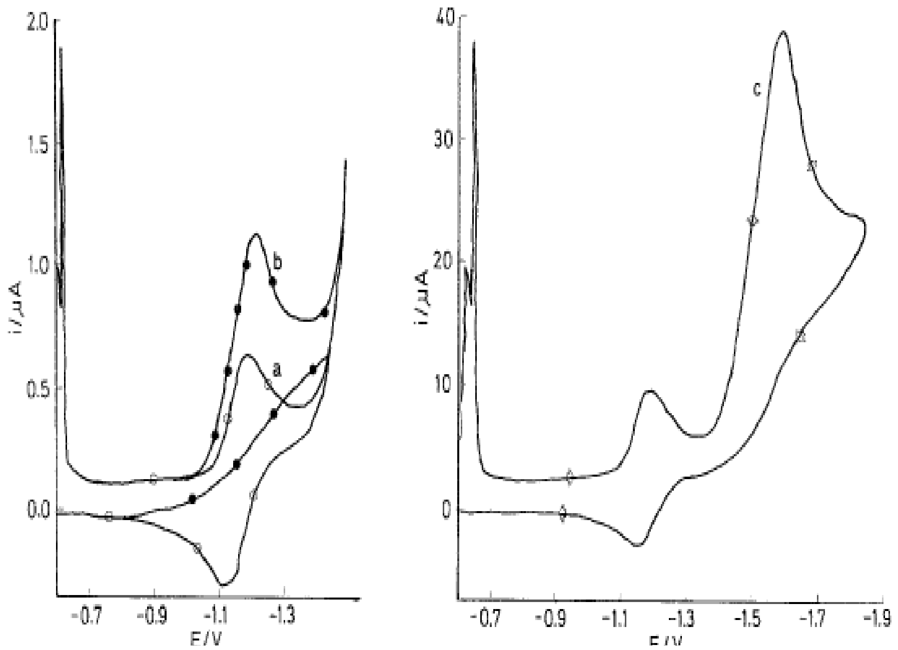


الشكل رقم (8)

المنحني الفولط امبيرومتري في وسط من 8 mg/L من Cr(III)، TTHA (0.01M)، و(0.04 M) CH_3COONa، و(0.5M) $NaNO_3$ عند pH= 5.60 .

1)– باستخدام الموجة التربيعية ، 2)– باستخدام التحليل النبضي التفاضلي .

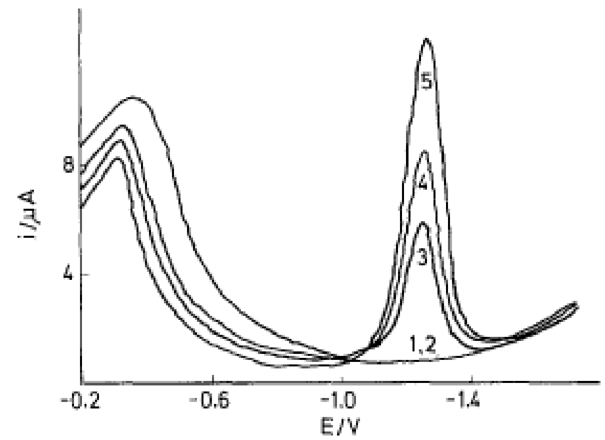
كما حدد الكروم السداسي بالتحليل الفولط أمبيرومتري الحلقي الامتزازي للمعقد Cr(III)-TTHA بوجود وبدون وجود شوارد النترات؛ حيث يرجع Cr(VI) بشكل آني عند تطبيق الكمون الابتدائي إلى Cr(III)، فيتشكل معقد Cr(III)-TTHA. في حال غياب شوارد النترات يعاني Cr(III) من انعكاس إرجاع الإلكترون الوحيد عند 1.18 V- وهذا يدل على الاختلاف بين القمة السالبة E_c والقمة الموجبة E_a، وتبقى المسافة نفسها بين القمة الموجبة والقمة السالبة عند اختلاف سرعة المسح (انظر الشكل رقم 9، المنحنيين a وc). ويتعذر إلغاء القمة الثانية التي تظهر عند الكمون1.55V-، كما هو موضح في الشكل رقم (9 المنحني c) لأنها ناتجة عن إرجاع Cr(II)-TTHA إلى معدن الكروم. وفي حال وجود شوارد النترات فإن القمة السالبة تختفي والقمة الموجبة تزداد.



الشكل رقم (9)

المنحني الفولط أمبيرومتري الحلقي لمعقد Cr(III)-TTHA حيث يحتوي المحلول a و c على CH_3COONa (0.1M) و(5×10^{-5} M) Cr(III)-TTHA. ويحتوي المحلول b على نفس محلول(a) مضافاً إليه $NaNO_3$ (0.5M)، وذلك عند pH=5.60، وفي (a, b) سرعة المسح (250mV/s)، وفي (c) سرعة المسح (500 mV/s).

أما في حال غياب المرتبطات (الكواشف المعقدة) ينتشر في المحلول الكروم الثلاثي الناتج عن إرجاع الكروم السداسي ويشكل معقدات مائية منحلة وذلك عند كمونات أكثر سلبية من 0.5V-. بينما في حال وجود المرتبطات (الكواشف المعقدة) ومنها TTHA فإنه يشكل مباشرة معقدات معها تتراكم على سطح المسرى (عند كمون امتزاز محدد) وعند كمون أكثر سلبية من0.8V- تزداد عملية تراكم المعقد Cr(III)-TTHA نتيجة إمكانية حدوث إرجاع كروم ثلاثي إلى ثنائي عند تلك القيم من الكمون ومن ثم حدوث أكسدة كيميائية للمعقد Cr(II)-TTHA بواسطة شوارد النترات. وتزداد سرعة هذه العملية عند كمونات أكثر سلبية وصولاً إلى القيمة 1.0V- أما عند كمون أكثر سلبية من 1.0V- يتناقص ارتفاع القمة ثانية نتيجة إزالة الامتزاز للمعقد المتشكل على سطح المسرى.كما في الشكل رقم (10) [40].



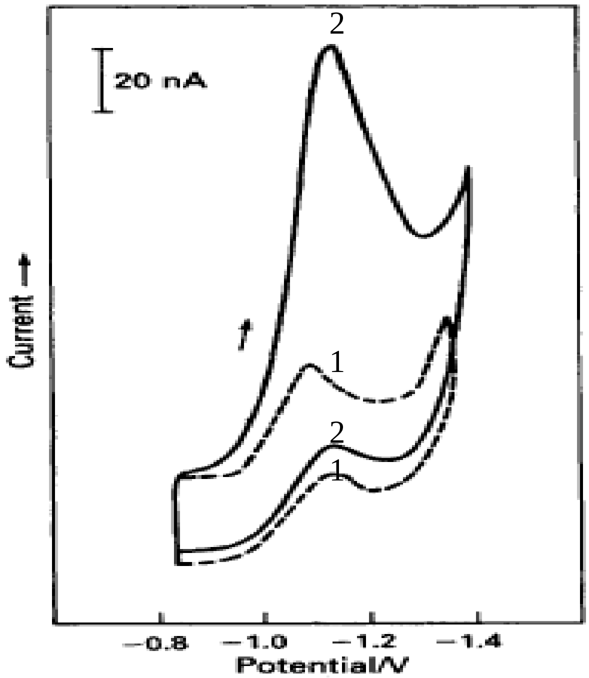
الشكل رقم(10)

المنحني الفولط أمبيرومتري على مسرى DME لمعقدات TTHA-Cr(III) في وسط من KCl +CH_3COONa عند pH=5.60 في: 1- KCl (0.1M) وCH_3COONa (0.04M)، -2 1+ (10^{-3}M) TTHA، 3− 2 +(5×10^{-4} M) TTHA-Cr(III)،
4− 2 + (10^{-3} M) TTHA-Cr(III) ، 5− 2+ (2×10^{-3} M) TTHA-Cr(III).

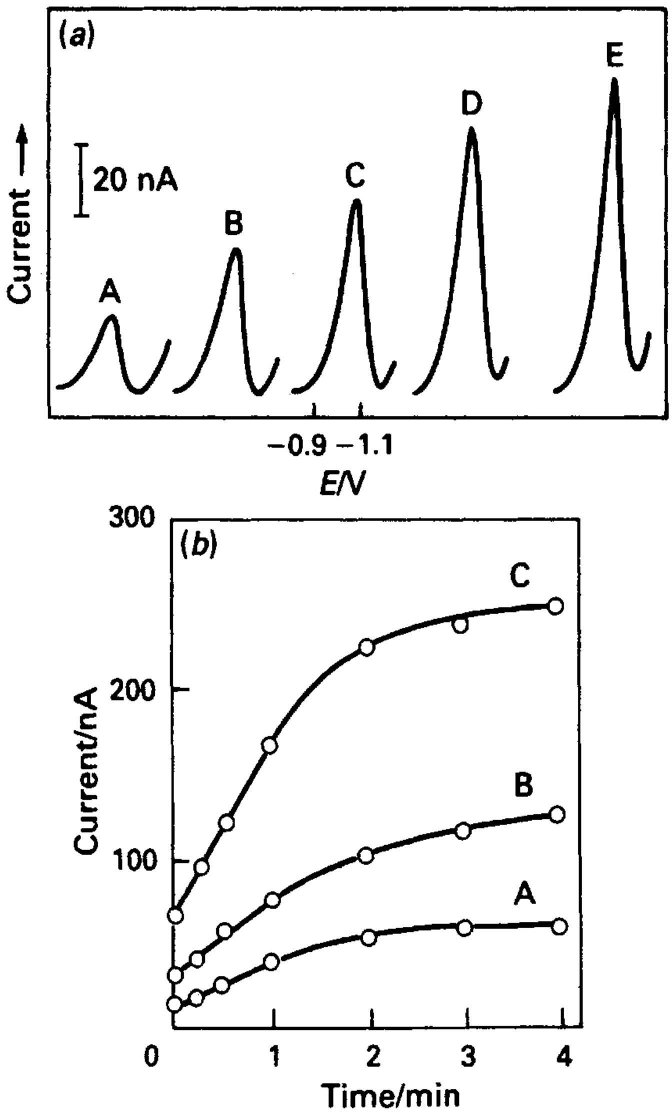
حدد الكروم السداسي بالتحليل الفولط امبيرومتري التراكمي المصعدي على مسرى HMDE بوجود Cupferron(1×10^{-4}mol/L) و piperazine-N,N′-bis ethanesulfonic acid (1mmol/L) (PIPES) عند pH=7 وسرعة مسح الكمون 100 mV/s وكمون ترسيب -0.82 V فكان كمون نصف الموجة عند -1.05V و كان حد الكشف 1ng/L والانحراف النسبي العياري للتركيز 100ng/L هو 2.4% (من أجل n=20 ، زمن الترسيب 20 ثانية).

يظهر التحليل الفولط أمبيرومتري الحلقيCV (cyclic voltammograms) في الشكل رقم (11) التراكم التلقائي لمعقد كروم – cupferron والخواص التحفيزية للكروم السداسي بتركيز 1µg/L (1.9×10^{-2} mol/L). نلاحظ من الشكل القمة السالبة لدى المسح اللاحق عند-1.09V، وتنسب هذه القمة لإرجاع المعدن في مركز المعقد بدلاً من المرتبطة(ligand). وتدل القمة السالبة لدى إجراء المسح العكسي على العملية التحفيزية .كما هو واضح فإن cupferron له دور مشابه لدوره في إجراء الامتزاز التحفيزي للموليبدينيوم [41]، ولم يلاحظ وجود استجابة في القياس المشابه بدون وجود الكروم أو cupferron. وعند خضوع المعقد كروم ثلاثي –cupferron لمسح حلقي مشابه يكون له سلوك مشابه للكروم السداسي الذي يرجع إلى الكروم الثلاثي عند تطبيق كمون الترسيب ويشكل الكروم الثلاثي الناتج معقد مع cupferron يتراكم على المسرى .

يمكن استخدام خاصية الامتزاز القوي لمعقد كروم– cupferron في مرحلة الترسيب قبل رسم المنحنيات الفولط أمبيرومترية في رفع حساسية التحديد. فعلى سبيل المثال، يظهر الشكل رقم (12) منحني فولط أمبيرومتري نبضي تفاضلي للكروم 0.1µg/L (1.923×10^{-9}mol/L) بعد أزمنة ترسيب مختلفة من (0 إلى 180 ثانية) (القمة Aإلى E). عند ازدياد زمن الترسيب البدائي يدمص المعقد المعدني بشكل اكبر وتعرض قمة التيار. ويظهر هذا الشكل أيضاً العلاقة بين تيار القمة وزمن التركيز البدائي لثلاث تراكيز من الكروم: 0.05 (المنحني A) و0.10 (المنحني B) و0.30 (المنحني C) µg/L. في كل الحالات يتزايد التيار بسرعة مع الزمن 120Sec ثم يثبت بعدها . درس أيضاً زيادة حساسية المعقد كروم– cupferron (مقابل سلسلة DTPA) من أجل تركيز للكروم الثلاثي 10ng/L بزمن ترسيب 60s و0s ، فكانت حساسية كروم– cupferron (مقابل سلسلة DTPA) أكبر وتيار الخلفية أخفض فكان أصغر تركيز تم تحديده هو 10ng/L ، كما في الشكل رقم (13)[42] .



المنحني الفولط امبيرومتري الحلقي للكروم السداسي ذو تركيز 1µg/L في وسط من cupferron تركيزه 0.1mM و piperazine-N,N′-bis(ethanesulfonic acid تركيزه 1mM عند pH= 7.0 . وسرعة المسح 100 mV/s وكمون الترسيب 0.85 V- وذلك خلال زمني ترسيب 0 و60 ثانية (المنحنيات 1 و2 على التسلسل)



الشكل رقم (12)

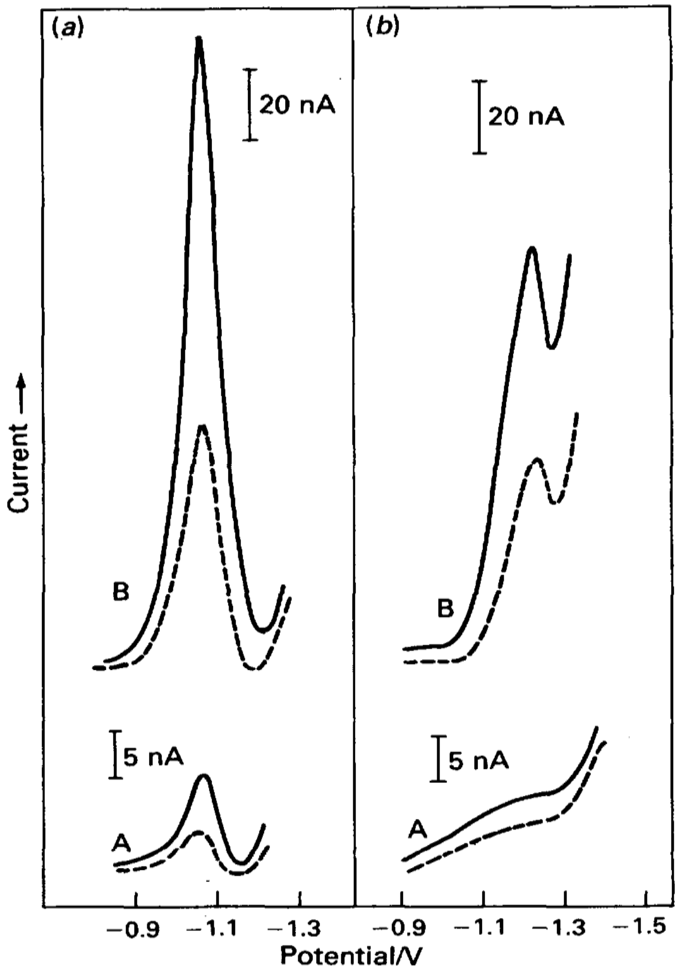
المنحني الفولط امبيرومتري النبضي التفاضلي لكمون ترسيب 0.82 V- وسعة النبضة 50mV وسرعة المسح الكموني 20 mV/s، في الشكل a تأثير أزمنة ترسيب مختلفة

A- 0، B- 30، C- 60، D- 120، E- 180 ثانيةعلى الكروم ذو تركيز 0.1µg/L

(1.923×10^{-9} mol/L)،

وفي الشكل b: تأثير زمن الترسيب في تيار القمة للتراكيز التالية من الكروم

A-0.05; B-0.10; C-0.30µg/L.



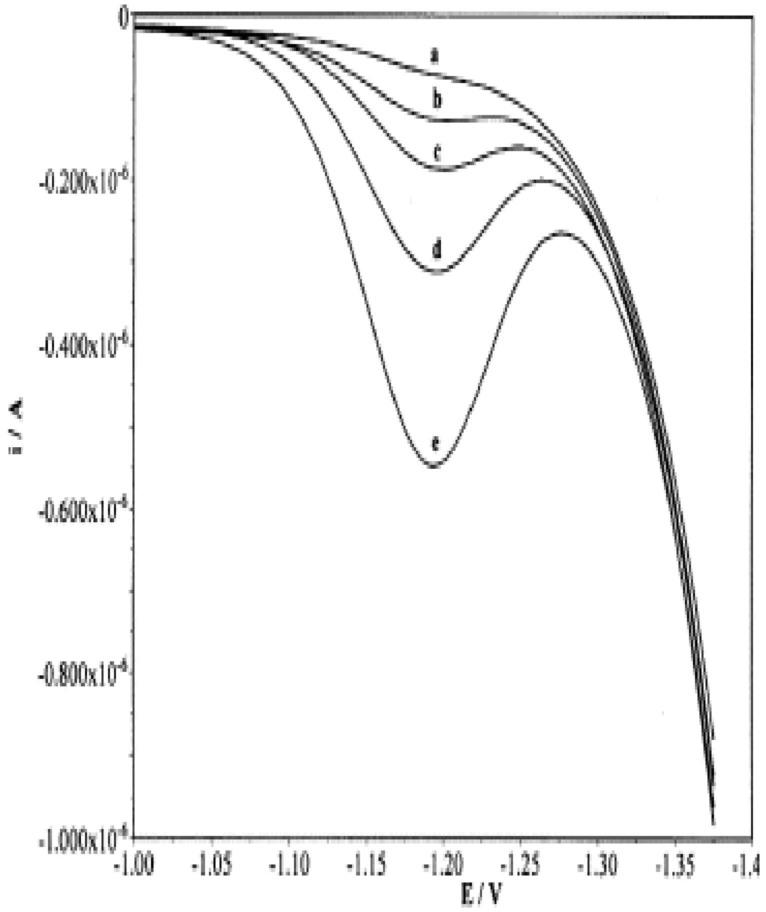
الشكل رقم (13)

المنحني الفولط امبيرومتري النبضي التفاضلي الامتزازي للكروم في A- 10ng/L وB− 300ng/L باستخدام الكاشفين (a) cupferron و(b) DTPA، من أجل زمني ترسيب 0 و60 ثانية (الخط المنقط والخط المتصل على التسلسل). يحتوي (a) على 1mmol/L **PIPES** و1×10^{-4}mol/L cupferron عند pH 7.0 وكمون ترسيب 0.85V- وسرعة مسح 100mV/s. يحتوي (b) على 0.04mol/L من خلات الصوديوم و0.5mol/L من نترات الصوديوم و0.01mol/L من DTPA عند pH:6.2 وكمون الترسيب 0.82 V- وسعة النبضة 50mV وسرعة المسح 20 mV/s.

حدد الكروم السداسي بالتحليل الفولط أمبيرومتري الامتزازي التراكمي باستخدام مسرى HMDE وبوجود كهرليت من: 2.5mol/L من KNO_3 + 0.2mol/L من CH_3COOH + 0.05mol/L من DTPA ، تعدل الـ pH 6.1 بواسطة NaOH. وزمن تعادل 30 ثانية. وزمن ترسيب 30 ثانية وكمون ترسيب 1.0V- عند مسح الكمون من 1.0V- إلى 1.375V- وسرعة المسح $40mVS^{-1}$ وسعة النبضة 50mV. فكان كمون نصف الموجة 1.2V- وحد الكشف (1.2ng/L) 2.5×10^{-11}mol/L، كما هو واضح في الشكل رقم (14) . وذلك عند درجة حرارة 40^{o} C؛ حيث يتناقص تركيز Cr(III) وينخفض زمن التحليل من 30 دقيقة إلى 6 دقائق وتزداد حساسية التحديد للكروم السداسي ولا تتغير ثباتيته. فكانت نسبة الانحراف المعياري لخمس عينات على الأقل من Cr(VI) ذي التركيز 5×10^{-9}mol/L هي 2.8% [43].

كما تم دراسة الكروم السداسي على مسرى قطرة الزئبق المعلقة HMDE، وتم اختيار القيم المثلى للمتغيرات الكيميائية والكهربائية النى تؤثر في القياسات الفولط أمبيرومترية الإمتزازية، باستخدام العديد من طرائق المسح مثل التيار المباشر DC والتفاضلي النبضي DP بوجود واقي من NaH_2PO_4 (1mM)و Na_2HPO_4 (1mM)و $NaNO_3$ (10mM)و(pH 7.37−6.96) وعند زمن ترسيب 30 ثانية وسرعة المسح 100mV/s فكانت حدود الكشف 5×10^{-9} mol/L (0.25µg/L) و 1×10^{-9} mol/L (0.52µg/L) لأجل كل من DC و DP على الترتيب وكان % RSD=1.24 ومعامل إرتباط r=0.998 [44].

حددت آثار الكروم السداسي بواسطة التحفيز الامتزازي (Cr-DTPA) على مسرى الكربون الزجاجي المغطى بفيلم من البيزموت باستخدام واقي من الخلات (0.1M) عند (pH 6.0) وبوجود (10mM) من DTPA و (0.25M) من KNO_3 عند كمون تراكم0.8V- وزمن التراكم 120sec والقفزة الكمونية 5 mV والتواتر 20Hz ، فأعطى المعقد Cr-DTPA قمة كمونية عند 1.1V-، وكان حد الكشف (5nM) والانحراف المعياري 5.1% لتركيز (20nM) من Cr(VI) بتكرارية 25 قياس وبعد زمن ترسيب 2 دقيقة.

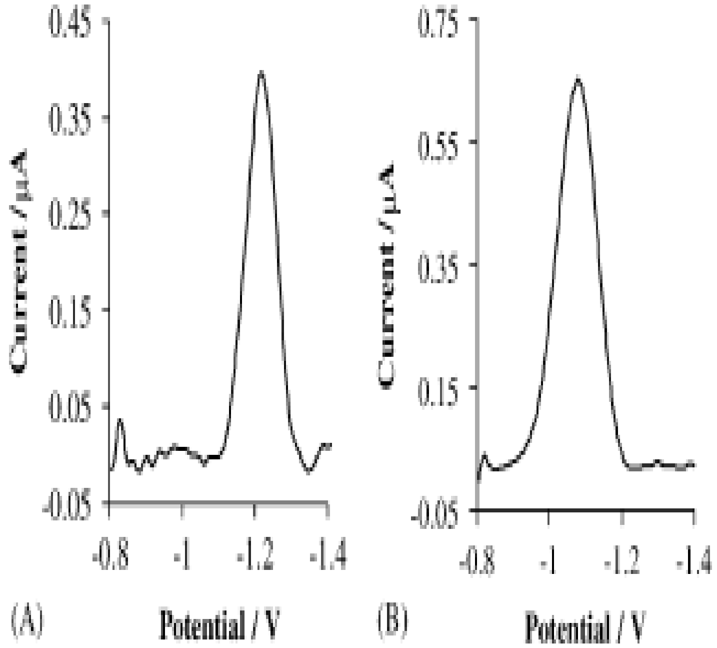


الشكل رقم (14)

المنحنيات الفولط امبيرومترية النبضية التفاضلية للكروم السداسي في وسط من (0.5 mol/L) من KNO_3 +(0.04 mol/L) من CH_3COONa +(DTPA (0.01M عند pH=6.1 بدرجة حرارة 40° C وزمن التعادل 30 sec وتركيز Cr(VI):

0-a, 1×10^{-10}-b , 2×10^{-10}-c , 5×10^{-10}-d , 1×10^{-9}-e mol L^{-1}

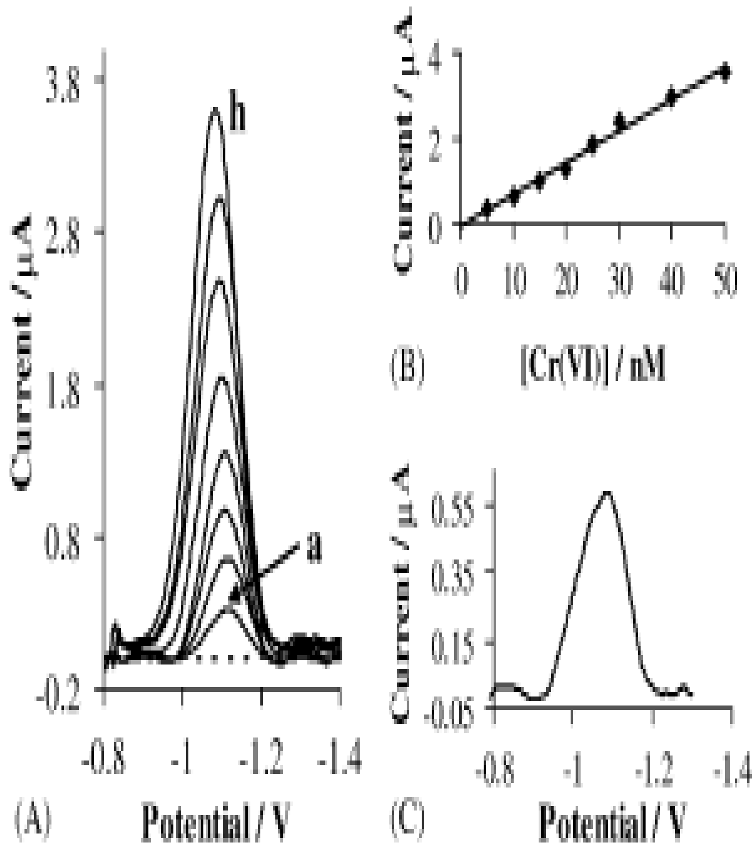
وتم أيضاً مقارنة الاستجابة الفولط امبيرومترية الامتزازية للكروم السداسي ذي تركيز 20nM على مسرى كربون زجاجي مغطى بفيلم من الزئبق في (A) ومن البيزموت في (B) كما في الشكل رقم (15). فنلاحظ من الشكل أنه تم إجراء تحديد التراكم الامتزازي لاتحاد DTPA على كلا المسريين بشكل جيد مع حساسية وتكرارية جيدتين وأن قمة الإرجاع على مسرى مغطى بفيلم من الزئبق هي 1.22 V- و على مسرى مغطى بفيلم من البيزموت هي 1.10 V- والتي توافق إرجاع إلكترون واحد ونزع امتزاز معقد Cr(III)-Bi من سطح المسرى.



الشكل رقم (15)

المنحنيات الفولط أمبيرومترية الامتزازية بتقنية الأمواج المربعة SWV لتركيز 20nM من Cr(VI) في واقي اسيتاتي 0.1M (pH 6.0) و10 mM من DTPA و0.25M من KNO_3 عند زمن الترسيب 120sec، والقفزة الكمونية 5 mV وسعة نبضة 25 mV والتواتر 20Hz، A) على مسرى كربون زجاجي مغطى بفيلم البزموت عند كمون ترسيب0.8V- وB) على مسرى كربون زجاجي مغطى بفيلم الزئبق عند كمون ترسيب 1.0V- .

تظهر النتائج أن المساري المغطاة بفيلم من البيزموت ملائمة لقياس أثر الكروم السداسي في المواقع البيئية والصناعية مما يحد من إمكانية استخدام مسرى الزئبق فيظهر الشكل رقم (16) المنحنيات الفولط أمبيرومترية التراكمية الامتزازية للكروم السداسي من 1nM إلى 70nM [45].



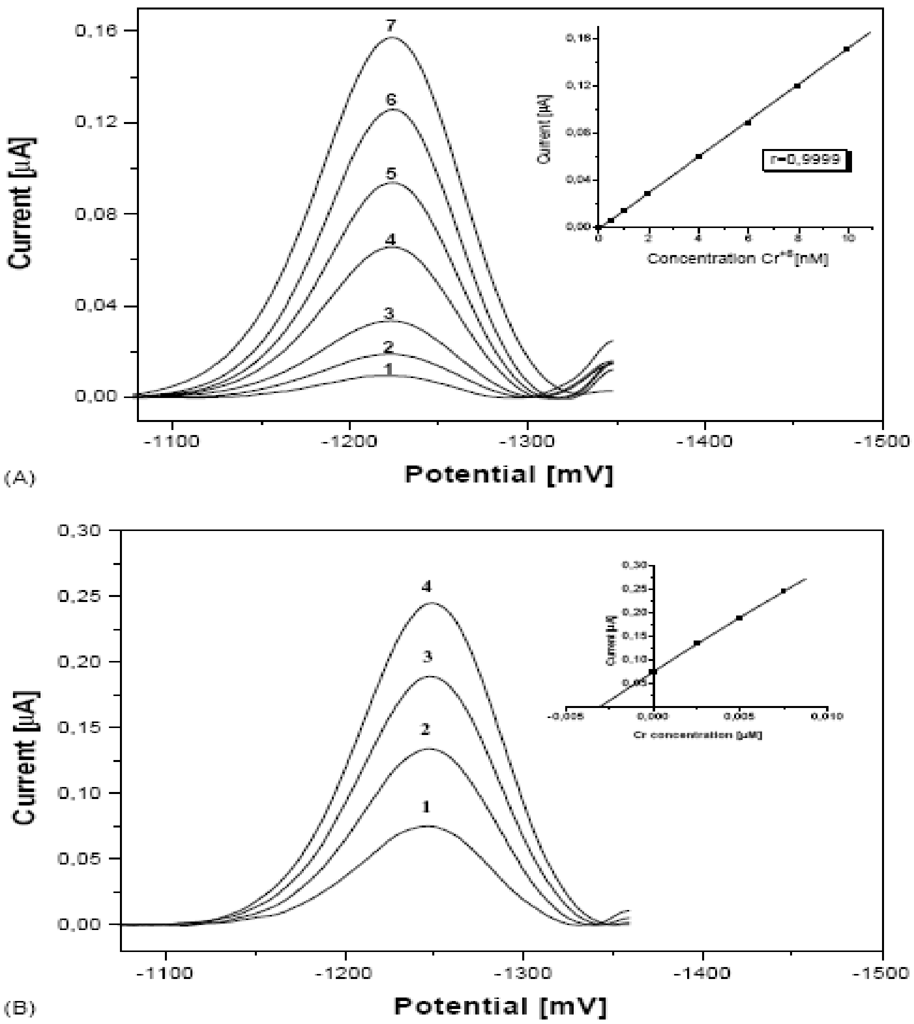
الشكل رقم (16)

المنحنيات الفولط أمبيرومترية الامتزازية بطريقة الموجة المربعة SWV على مسرى فيلم البيزموت في واقي من الخلات 0.1M (pH 6.0) يحتوي على 5 mM من DTPA و 0.25M من KNO_3، وشروط SWV هي : القفزة الكمونية 5 mV، السعة 25 mV، التواتر 20Hz وعند كمون ترسيب -0.8V وزمن الترسيب 120s في A و 7 دقائق في C

A) من اجل تراكيز Cr(VI) من 0 nM - 50 (من a إلى f (5 nM) في كل مرحلة) ثم (في g و h (10 nM) في كل مرحلة)، B) المنحني العياري، C) من اجل Cr(VI) 1 nM.

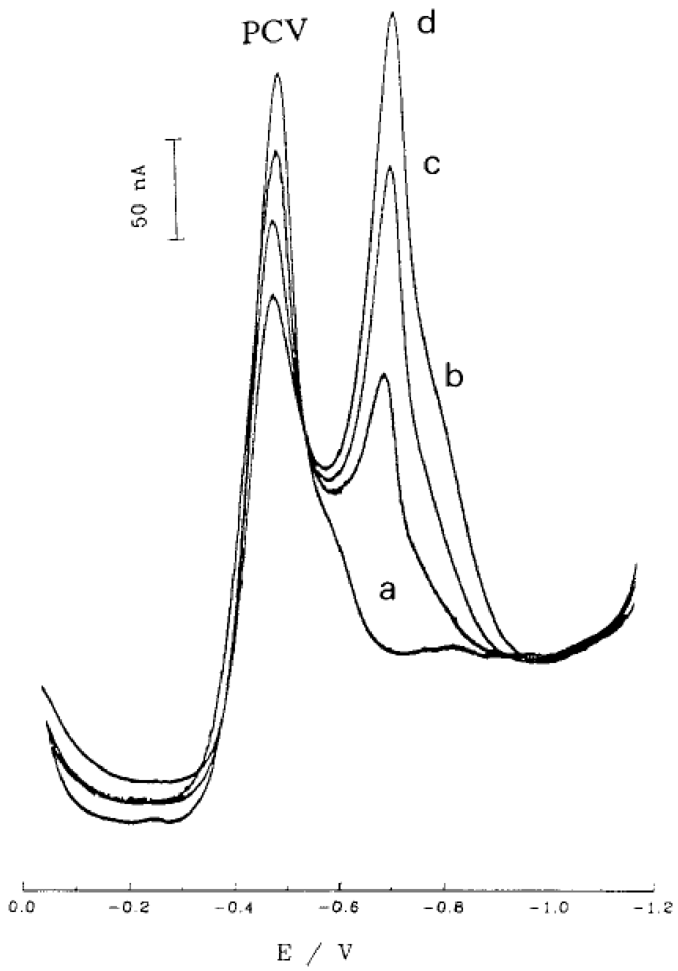
كما تم تحديد الكروم السداسي بوجود تركيز كبير من الكروم الثلاثي في المياه الملوثة باستخدام التحليل الفولط امبيرومتري التراكمي الامتزازي المهبطي CAdSV بوجود himic acid 0.2mg/L، في واقي الخلي (0.1M) و(0.01M) من DTPA و(0.25M) من KNO_3 عند pH= 5.8، فكانت حساسية المحلول العياري ذو التركيز 5 nM هي 15 nA و حد الكشف Cr(VI) هو 0.08nM وكانت العلاقة طردية خطية ضمن مجال للتراكيز 0.1nM و80nM وبمعامل الارتباط r=0.9999 من أجل زمن ترسيب 20s، كما حدد الكروم الكلي بعد أكسدة Cr(III) بواسطة UV إلى Cr(VI)، وذلك عند كمون ترسيب 950mV- وزمن ترسيب 120sec وسرعة مسح 25 mV/s وسعة النبضة 50mV والقفزة الكمونية2mV ،كما هو موضح في الشكل رقم (17) [46] .

كما حدد الكروم السداسي بواسطة التراكم الامتزازي الفولط أمبيرومترية بوجود بيروكاتيكول فيوليت (PCV) 0.5μmol/L كمادة مازة على مسرى قطرة الزئبق المعلقة، بوجود واقي من الخلات (20mmol/L) عند pH=5.5، فكان كمون نصف القمة 0.73V- وذلك عند زمن الترسيب 60sec و سرعة المسح 100mV/s و مساحة الانحدار $2.6mm^2$؛ وذلك بدون تطبيق كمون ترسيب على مسرى HMDE، انظر الشكل رقم (18). ولدى دراسة التداخل الناتج عن وجود 20 شاردة معدنية، لوحظ وجود تداخل واضح مع معدني الالمينيوم والفاناديوم فقط. وللتخلص كليا من التداخل الناتج عن الألمينوم أضيف 0.3M من الخلات. إلا أنه لم يمكن التخلص من تداخل الفاناديوم لذا أضيف 0.5 mmol/L من NH_2OH . HCl ؛ حيث يمنع ظهور قمة Cr-PCV كليا، فتظهر قمة الفاناديوم فقط ويتم طرحها من القمة التي حللت قبل إضافة 0.5 mmol/L من NH_2OHوHCl فيتم الحصول على قمة الكروم السداسي [47].



الشكل رقم (17)

المنحنيات الفولط امبيرومتري الامتزازي التراكمي المصعدي CAdSV للكروم السداسي في واقي اسيتاتي (0.1M) و DTPA (0.01M) و KNO_3 (0.25M) عند pH= 5.8، عند كمون تراكم 950mV- وزمن تراكم 20sec وسرعة مسح 25mV/s وسعة نبضة 50mV والقفزة الكمونية 2mV ;الشكل (A) منحني CAdSV للكروم السداسي من 1 إلى 7 وذلك بعد طرح منحني الالكتروليت بالإضافة للمنحني العياري للكروم السداسي من 0.5 إلى 10nM، الشكل (B) منحني CAdSV للكروم السداسي بطريقة الاضافات العيارية لعينات من مياه نهر Dunajec، بالإضافة للمنحني الإضافات العيارية Cr(VI) حيث 1- 3ml من العينة وتمم إلى 10ml بوجود الالكتروليت، 2- 2.5nM، 3- 5nM، 4- 7.5nM من Cr(VI).

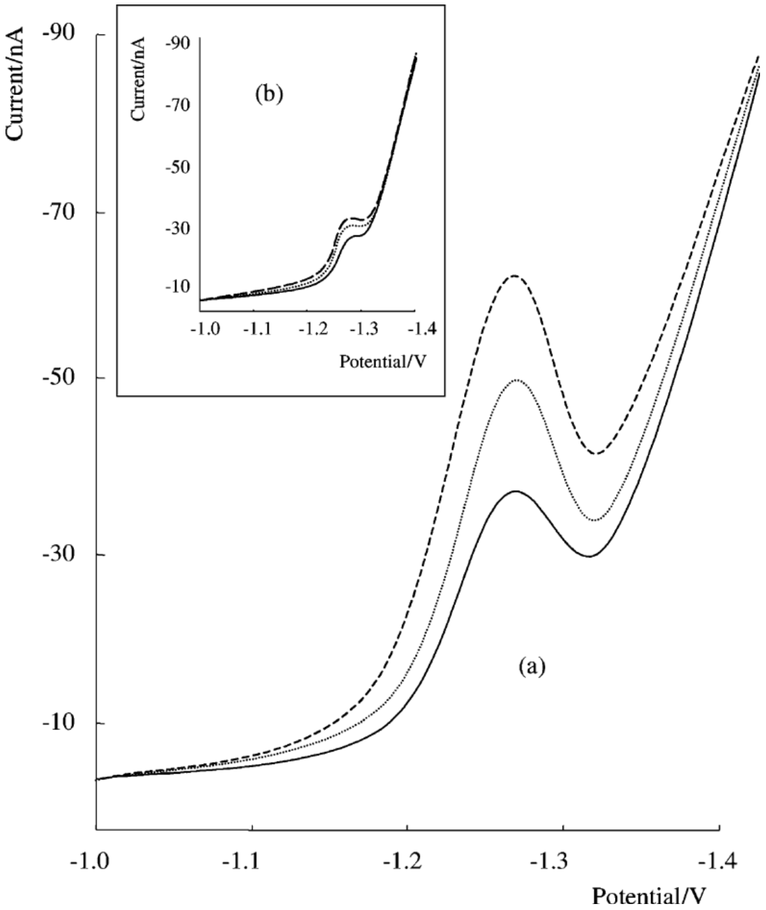


الشكل رقم (18)

المنحني الفولط امبيرومتري التراكمي الامتزازي للكروم السداسي على المسرى HMDE في وسط واقي من الخلات 6mmol/L وكمون ترسيب لمدة 60 ثانية وسرعة مسح الكمون 100mV/s:
a− PCV ذو تركيز 0.5µmol/L، b- a + µM 0.10 من Cr(VI)، c- a+ 0.20µM Cr(VI)، d− a + 0.30µM Cr(VI).

تتناقص حساسية تحديد الكروم السداسي في الزيت الخام والطحل بوجود معقد Cu-adenine وبالتالي يتناقص التأثير الامتزازي للكروم السداسي على المسرى التراكمي .إن أفضل الشروط التجريبية ملاحظة لإنقاص خطية تيار القمة Cu-adenine هي (واقي بريتوني عند pH=7.3ونحاس تركيزه $5\times10^{-5}M$ وأدنين تركيزه $8\times10^{-6}M$ وكمون تراكم250mV- بالنسبة لمسرى مقارن Ag/AgCl لزيادة حساسية تحديد الكروم السداسي من 120µg/L إلى 5µg/L. وحد الكشف 2µg/L من أجل زمن تراكم 120Sec. والانحراف المعياري النسبي RSD% للكروم السداسي هو 1.8% و4% للتراكيز18µg/L و100µg/Lعلى التسلسل.بعد ذلك طبقت هذه الطريقة لتحديد الكروم السداسي بوجود تراكيز مرتفعة للكروم الثلاثي في عدة عينات حقيقية من الزيت الخام والطحل في قعر حوض الزيت و مياه الصرف الصحي ومياه الصنبور. وتم التأكد من دقة الطريقة وصحتها بمقارنة النتائج بطرائق ICP [48] .

حدد الكروم السداسي والثلاثي بشكل متعاقب بواسطة التحليل الاستقطابي النبضي التفاضلي الامتزازي التراكمي DPAdSV وذلك باستخدام واقي مؤلف من خلات الصوديوم وحمض الخل عند pH=6 وعاملي تعقيد pyrocatechol violet (PCV) ذو التركيز 5×10^{-6} mol/L و*N*-(2-hydroxyethyl)ethylenediamine-*N*,*N*–,*N*–triacetic acid (HEDTA) ذو التركيز 5×10^{-4} mol/L وكمون الترسيب 0.9V- وزمن الترسيب 240s وسعة النبضة 62mV-، فكان الانحراف المعياري أقل من 6% وحد الكشف للكروم السداسي 8.33×10^{-8}mol/L وللكروم الثلاثي 9×10^{-8}mol/L ، فنلاحظ بأنه لدى استخدام عامل التعقيد HEDTA مع واقي الخلي وشوارد النترات ظهور قمة إرجاعية للمعقد مع الكروم السداسي ومع الكروم الثلاثي عند كمون 1.27V-، كما في الشكل (19)، بينما لدى استخدام عامل تعقيد PCV مع واقي من الخلات عند pH=6، نلاحظ أن القمة الإرجاعية للكروم السداسي تزداد عند كمون 0.73V-، بينما تتناقص القمة الارجاعية لـPCV عند كمون 0.53V-، بينما يلاحظ بأنه لا توجد قمة ارجاعية للكروم الثلاثي مع PCV و القمة الإرجاعية لـPCV تبقى ثابتة ولكن عند وضع مزيج من الكروم السداسي و الثلاثي مع المعقدين تنتج قمة إرجاع جديدة للكروم الثلاثي عند1.32V− Cr(III)–HEDTA كما في الشكل رقم (20). ثم تم تطبيقها على عينات مياه مختلفة وذلك بعد تهضيمها باستخدام UV و 3ml H_2O_2 و100µl NH_4OH ولمدة أربع ساعات [49] .

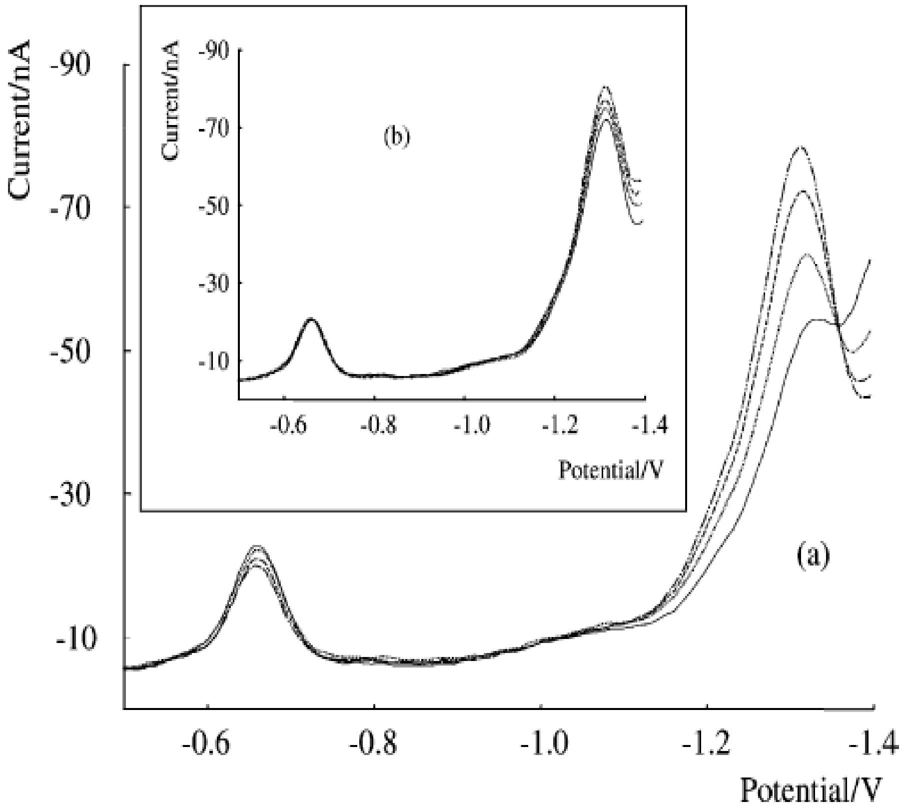


الشكل رقم (19)

التحليل الفولط امبيرومتري التراكمي للكروم الثلاثي والكروم السداسي بوجود 5×10^{-4} mol/L من HEDTA و 0.5 mol/L من NO_3^- و pH=6 وكمون الترسيب -1.0V وزمن ترسيب 100 Sec

(a) إضافات للكروم السداسي : mol/L 1×10^{-8}(-) ، 2×10^{-8}(…) ، 3×10^{-8} (…)

(b) إضافات للكروم الثلاثي : mol/L 1×10^{-8}(-) ، 2×10^{-8}(…) ، 3×10^{-8} (…)



الشكل رقم (20)

التحليل الفولط أمبيرومترية التراكمي الامتزازي للكروم الثلاثي والكروم السداسي عند pH=6 وفي وسط 5×10^{-4} mol/L من HEDTA و 5×10^{-6}mol/L من PCV و 0.5 mol/L من NO_3^- وكمون ترسيب -0.9V وزمن ترسيب 240s .

(a) M 7×10^{-8} (---) ,M5×10^{-8}(· · ·) ,M3×10^{-8}(..) , M 10^{-8} (-) من Cr(VI)

(b) M 7×10^{-8} (---) , M5×10^{-8}(· · ·) ,M3×10^{-8}(..) , M 10^{-8} (-) من Cr(III)

حدد الكروم السداسي بالتحليل الفولط أمبيرومتري الامتزازي المصعدي على مسرى الزئبق ذو القطرة الساكنة SMDE، وبوجود 1ml من5mol/L $NaNO_3$ و 2ml من DTPA 0.1mol/L و2ml من واقي فوسفاتي مؤلف من (1.995gمن KH_2PO_4 و0.359g منNa_2HPO_4 إلى 250ml)، عند pH6.2 (حيث عدل بواسطة H_3PO_4)، وذلك عند كمون ترسيب -0.9V، زمن ترسيب 30sec، زمن الانتظار 2.20sec، مجال المسح الكموني من -1.0V إلى -1.6V وسعة النبضة 50mV، زمن النبضة 40ms. فوجد أن حد الكشف هو 1.8×10^{-10} mol/L ويمكن إنقاص حد الكشف إلى 8×10^{-11}mol/L لدى استخدام التحليل الاستقطابيي النبضي التفاضلي [50].

كما حدد الكروم السداسي بالتحليل الفولط أمبيرومتري على مسرى HMDE، بإضافة 2.5ml من واقي مؤلف من مزيج + CH_3COONa (0.2mol/L)+ $NaNO_3$ (2.5mol/L) DTPA (0.05 mol/L) عند (pH=6.3)، (يحضر قبل شهر من استخدامه و يمدد خمسة مرات عند الاستعمال و ذلك للتخلص من قمة الكهرليت) حيث يجري التحليل على ثلاث مراحل بإتباع الإجراءات التالية: يتدفق 0.002mol/L واقي من الخلات عند pH=4.5 والذي يحتوي على 5×10^{-8} mol/L من K_2CrO_4 مباشرة إلى خلية القياس، ثم يرجع الكروم السداسي المتراكم إلى $Cr(OH)_3$ وذلك عند كمون ترسيب -0.25V وزمن ترسيب 120ثانية. ثم تغسل الخلية بواسطة 0.001mol/L واقي من الخلات لمدة 150ثانية، ثم يوضع محلول الحاوي على DTPA عند pH 6.3 ويعاد المحلول المخزن إلى الخلية خلال 45 ثانية ثم يغير كمون الترسيب إلى -0.9V وزمن الترسيب 30 ثانية وسرعة مسح 20mV/s وارتفاع النبضة 50mV بعد انتهاء التحليل تغسل الخلية بواقي من الخلات لمدة 60 ثانية. فكان المجال الخطي من 3×10^{-9}mol/L إلى 1×10^{-7}mol/L ومن 5×10^{-10} إلى 5×10^{-9} mol/L و ذلك من اجل زمني ترسيب من 120ثانية إلى 600 ثانية على التسلسل، والانحراف المعياري النسبي (n=5) هو 11% و 2.8% من أجل Cr(VI) ذو تركيز 3×10^{-9}mol/L و5×10^{-8}mol/L و حد الكشف هو 1.0nmol/L و0.12nmol/L من أجل زمني ترسيب 120sec و 600s على التسلسل [51].

حُدد الكروم الكلي في عينات المياه الطبيعية بواسطة التحليل الفولط أمبيرومتري النبضي التفاضلي الامتزازي باستخدام مسرى HMDE وباستخدام الكتروليت مؤلف من 0.05M من DTPA و 0.2M من CH_3COONa و2.5M من $NaNO_3$، عند كمون ترسيب -1.0V وزمن ترسيب 3 دقائق وسعة نبضة 50mV وزمن النبضة 0.4s وسرعة المسح 10mV/s وكان كمون نصف القمة عند -1.2V،المجال الخطي من 2.0-20 ng/L، ولوحظ بأنه لدى الدراسة الطيفية أن

تشكل معقد Cr(III) مع DTPA بطيء ويتم تسريعه لدى إرجاع Cr(VI) إلى ثلاثي بالشروط الاستقطابية. في حال وجود الكروم السداسي في المحلول وكون كمون الترسيب أكثر سلبية من -0.05V فإن Cr(VI) سوف يرجع إلى Cr(III) والذي سوف يشكل بدوره معقد بشكل مباشر مع DTPA المدمص على المسرى [52] .

حدد الكروم في مياه البحار باستخدام التحليل الفولط أمبيرومتري التراكمي على مسرى قطرة الزئبق المعلقة HMDE باستخدام 2M من واقي خلات الصوديوم و0.25M من DTPA عند pH=5.2،أو باستخدام 1M من محلول الأمونيا إلى 0.02M من محلول خلات الامونيوم وDTPA0.25M عند pH=5.2 (وعدلت قيمة الـ pH بواسطة حمض الخل). فكان حد الكشف للكروم السداسي في مياه البحار 0.1nM وذلك عند زمن ترسيب 2 دقيقة ، بينما يحدد الكروم الثلاثي بعد زمن ترسيب 30 دقيقة [53] .

4 - طرائق التهضيم Digestion Methods

هناك العديد من طرائق التهضيم التي تم استخدامها لتحديد معادن الأثر أو الندرة وهي الترميد الجاف، والتهضيم الرطب والتمديد بمحل عضوي مناسب، والاستخلاص، والاستحلاب، والتهضيم بالميكروويف. وسوف نتحدث عن بعض هذه الطرائق الأكثر استخداماً.

4-1- الترميد الجاف Dry – Ashing

هي الطريقة الأسهل والأبسط لتفكيك العينات العضوية، وهي عبارة عن التسخين الشديد للعينة باللهب أو بالفرن في وعاء مفتوح أو بوتقة مصنوعة من البورسلان أو البلاتين أو السيليكا حتى تتأكسد كل المواد العضوية ضمن العينة بالهواء، غالباً ما تكون الدرجة الحمراء مطلوبة لإنجاز التفكك التام. قد يحدث في هذه الطريقة تطاير لبعض العناصر المعدنية المدروسة وحدوث تلوث خلال الترميد كون أن الوعاء يجب أن يكون مفتوحاً. هناك عدد كبير من العناصر التي يمكن أن تتطاير عند درجة 600°C نذكر منها As, B, Be, Cd, Cu, Fe, Ge, Hg, K, Li, Na, Ni, P, Pb, Sb, Sn[58-54].

4-2- الترميد الرطب Wet - Ashing

يتم تفضيل هذه الطريقة عند تفكيك المواد العضوية من أجل تحديد معادن الأثر الموجودة فيها، حيث يتم تفكيك العينات بواسطة العديد من المؤكسدات القوية، أما السبب الرئيسي المتعلق باستخدام هذه المؤكسدات هو منع فقدان العناصر المدروسة، إلا أن هذه الطريقة تستهلك الكثير من الكواشف الكيميائية عالية النقاوة وتستغرق الوقت الكثير ويتشكل مركبات طيارة ما بين المعدن المدروس والحموض المستخدمة في التهضيم [59-65].

4-3- التهضيم بالميكروويف Microwave digestion

إن أهم ما يميز التهضيم بالميكروويف هو السرعة والسهولة التي تتم بها عملية تهضيم العينات مقارنةً مع الترميد الجاف والرطب [66-71]، كما أن التهضيم بالميكروويف أكثر دقة وتكرارية وخالي من التلوث الخارجي، إلا أن كمية العينة التي يمكن تهضيمها بهذه الطريقة تتراوح ما بين (0.25-1gr) [72].

II- أهمية البحث وأهدافه

Importance of Research and its Aims

تلعب شوارد المعادن الثقيلة دوراً حيوياً و سمياً هاماً وذلك تبعاً لشكلها الكيميائي [20]، فهي غير قابلة للتحلل البكتيري و تدخل في السلاسل الغذائية بطرائق متعددة و تعمل على تصاعد الفعل السمي بتراكمها في الأعضاء المختلفة خلال فترة الحياة [73] .

يعد عنصر الكروم من المعادن الهامة نظراً لدخوله في العديد من الصناعات مثل دباغة الجلود و صناعة الأصبغة وفي صناعة أنابيب الصرف الصحي والأنابيب المستخدمة لتبريد المياه حيث يستخدم هنا للحد من تآكل هذه الأنابيب. وكذلك يستخدم الكروم في الصناعات البلاستيكية وفي صناعات الغلفنة حيث يعتبر عامل مؤكسد قوي. ويستخدم أيضا كعامل مساعد في محرك السيارة وكمادة معقمة في المشافي.....الخ [74] .

إن اختلاط النفايات الناتجة عن هذه التطبيقات الصناعية دون معالجة حقيقية مع مياه الصرف الصحي أو مياه البحيرات والأنهار، تزيد من نسبة الكروم وخصوصاً بشكله السداسي في الموارد الطبيعية للمياه كالمياه الجوفية، مما يشكل خطراً على الأجيال الحالية والقادمة. ويصبح الخطر أكبر وسريع المفعول عند استخدام هذه المياه في ري الخضروات والفواكه وغيرها مما يجعلها ملوثة بكامل أجزائها (الأوراق، والأغصان، والثمار، والجذور) [75-79]. يسبب وجود الكروم السداسي السام في مياه الشرب عيوب خلقية ولادية وسرطانات وأضراراً في الكبد والكليتين، كما يسبب وجوده أيضاً بشكل معلقات هوائية ضرراً لسطح الجلد والجهاز التنفسي العلوي مع احتمال تسببه أيضاً لسرطان الرئة [74] .

استخدم التحليل الاستقطابي النبضي التفاضلي بشكل واسع لتحديد العناصر المعدنية المختلفة وخاصة المعادن الثقيلة في المجالات البحثية والغذائية والصناعية والصيدلانية وغيرها. ولذلك حاولنا في هذا البحث زيادة حساسية تحديد الكروم السداسي باستخدام طريقة التحليل الاستقطابي النبضي التفاضلي التراكمي الامتزازي على مسرى قطرة الزئبق المعلقة، لما تمتاز به هذه الطريقة من حساسية ودقة جيدتين كما أنها اقتصادية و سهلة الاستخدام .

فالهدف من هذا البحث هو تطوير طريقة سهلة وسريعة لتحديد الكروم السداسي باستخدام كاشف معقد وتطبيقها على الخضار. و نظراً لأن كمية الكروم السداسي تكون قليلة في تلك العينات الغذائية، لذا يتوجب أخذ أوزان كبيرة منها ومعالجتها بإحدى طرائق الترميد الرطبة أو الجافة. فعندما

نستخدم المعالجة بالتهضيم الرطب تصبح كمية الحموض المستهلكة لتفكيك المواد العضوية في المحلول المحضر كبيرة جداً مما قد يؤدي إلى إعاقة في عملية التحديد المستخدمة وينعكس سلباً على نتائج تحليل العينات. ولذلك فإن المعالجة الحرارية بالترميد سوف تؤدي إلى التخلص من المواد العضوية والحصول على رماد نسبته صغيرة جداً؛ مما يُمَكن من استخدام كميات كبيرة من العينة وجمع رمادها وإذابتها بكميات قليلة بالحمض المناسب.

لقد تم في أبحاث سابقة تحديد بعض الملوثات المعدنية كالزرنيخ والسيلينيوم والرصاص والكادميوم والنحاس في العديد من المواد الغذائية وفي التربة الزراعية وفي المياه والتبغ ولعب الأطفال والهواء وذلك بطرائق متعددة، نذكر منها التحليل بطيف الامتصاص الذري والتحليل الطيفي(UV-Vis) والتحليل باستخدام المساري المنتقية للشوارد والتحليل الاستقطابي والفولط أمبيرومتري...الخ [80-85]. لقد طورنا في هذا البحث طريقة فولط امبيرومترية نبضية تراكمية امتزازية لتحديد الكروم السداسي باستخدام كاشف معقد PAR لأول مرة، والذي يشكل معقداً مع الكروم السداسي عند pH=6.0±0.2 يمتز على قطرة الزئبق المعلقة ، فحصلنا بذلك على حساسية مماثلة لحساسية الطرائق المرجعية. ومن ثم استخدمنا الكاشفين الـPAR وDTPA معاً ولأول مرة، وبالتالي تمكنا من زيادة حساسية الطريقة أكثر من 30 مرة بالمقارنة مع حساسية الطرائق المرجعية وهي طريقة سهلة وسريعة و ذات دقة وحساسية كبيرتين لذا استخدمنا هذه الطريقة لتحديد الكروم في بعض المواد الغذائية.

III–القسم العملي
Experimental Section

1-الأجهزة و المواد: Apparatus and Materials

آ–الأجهزة Apparatus

1-جهاز التحليل الاستقطابي Polarograph

استخدم في هذا البحث جهاز تحليل استقطابي من صنع شركة Metrohm من طراز 757 VA يتألف من جهاز التحليل 757 VA Computrace الذي يحتوي على خلية التحليل والمساري، كما في الشكل رقم (21)، ومن أهمها مسرى الزئبق متعدد الأغراض (Multi Mercury Electrode, MME) الذي يضم الأنواع التالية :

مسرى الزئبق القطار Dropping Mercury Electrode, DME، مسرى قطرة الزئبق الساكنة Static Mercury Drop Electrode, SMDE، ومسرى قطرة الزئبق المعلقة Hanging Mercury Drop Electrode, HMDE (تنمو قطرة الزئبق حتى تبلغ حجمها الأعظمي خلال الزمن t_{HMDE} وتبقى معلقة خلال العملية التحليلية كاملة).

ويضم الجهاز أيضاً مسرى مقارن وهو مسرى فضة Ag/AgCl ومسرى مساعد من البلاتين وهذا الجهاز موصول مع كمبيوتر متطور للتحكم بالعمليات التحليلية وحساب النتائج ورسم المنحنيات وغيرها. واستخدم كذلك غاز الآزوت النقي لطرد الأكسجين بواسطة القرقرة.

2-جهاز pH meter

استخدم أيضاً مقياس pH من شركة Radio meter نموذج Ion Check وذلك لضبط قيمةpH المحاليل.

3-منظم حراري Thermostate

استخدم منظم حراري مائي دوراني من إنتاج شركة Grant موصول إلى قميص يحيط بوعاء التحليل ، وذلك لضبط درجة الحرارة أثناء القياس.

4-مرمدة حرارية **Furnaces ash**

استخدمت مرمدة حرارية من إنتاج شركة LENTON THERMAL DESIGNS LTD made in England.

5-مجففة حرارية **Desiccator**

استخدمت مجففة لتجفيف الخضراوات من إنتاج شركة WTBbinder made in Germany.

6-الميزان **Balance**

استخدم في هذا البحث ميزاناً تحليلياً حساساً لوزن العينات الصلبة من نوع Sartorius نموذج BP 221S حساسيته 0.1mg و ميزان تحليل لوزن الخضراوات نموذج GM1502 حساسيته 0.01g .

7- جهاز التحليل بطيف الامتصاص الذري **Atomic Absorption**

استخدم في هذا البحث جهاز التحليل بطيف الامتصاص الذري من نوع Polarized Zeeman Abomic Absorption Spectrophotometer Hitachi Z2000 مزود بمصابيح مهابط مجوفة خاصة لتحليل العناصر، باستخدام تقنية الفرن الغرافيتي GFAAS، حيث أن الفرن الغرافيتي المستخدم عالي الكثافة مقسى حرارياً Pyrolytic ، باستخدام مفعول زيمان للتصحيح الخلفية، وبوجود غاز الأرغون عالي النقاوة (99.99%) كغاز خامل.

8- **ماصات آلية** **Micro Pipets**

استخدمنا ماصات آلية ألمانية الصنع من شركة ISOLAB ذات سعات 20−200 ميكروليتر و100−1000 ميكروليتر وهذه الماصات يمكن التحكم بحجمها عن طريق معدلة الحجم.

غسلت جميع الأدوات المستخدمة بحمض الآزوت 2M ومن ثم بالماء المقطر منزوع الشوارد.

ب−المواد و المحلات المستخدمة **Materials and solvents**

استخدمنا أوكسيد الكروم السداسي من إنتاج شركة BDH(England) ونترات الصوديوم وخلات الامونيوم وكلوريد الامونيوم من إنتاج شركة Laboratory Rasayan (Mumbai) وDTPA من إنتاج شركة PA(Barcelona) و PAR من إنتاج شركة (Merck) وماءات الصوديوم إنتاج Merck(Germany) وهيدروكسيد الامونيوم وحمض الخل وحمض كلور الماء وحمض الآزوت من إنتاج شركة SCP(England) وكلها من النوع النقي تحليلياً، الزئبق المستخدم في كل التجارب هو زئبق عالي النقاوة وخاص بالتحليل الاستقطابي من إنتاج شركة Merck.



الشكل رقم(21)

جهاز التحليل الفولط أمبيرومتري الاستقطابي المستخدم في البحث يتألف من :

_ جهاز التحليل 757 VA computrace الذي يحتوي على خلية التحليل والمساري.

_ جهاز كمبيوتر موصول مع الجهاز لإدخال البيانات ورسم المنحنيات وإجراء الحسابات وغيرها.

2- الطريقة Method

ًً1-تحضير المحاليل العيارية Preparation of Standard Solution

أ- محلول عياري من الكروم السداسي CrO_3

تم تحضير المحلول الأساسي لشاردة الكروم السداسي تركيزه 1g/L وذلك بإذابة 0.1923g من أكسيد الكروم CrO_3 في 30mL ماء مقطر، ثم إتمام الحجم في دورق حجمي سعة 100 ml حتى الإشارة ، ثم أُخذ منها 0.1ml و مدد إلى 100ml فحصلنا على محلول تركيزه 1mg/L (0.01923×10^{-3}M) (محلول رئيسي) ومنه حضر محاليل عيارية من رتبة $n\times10^{-8}$ M و $n\times10^{-9}$ M .

ب- محلول واقي من خلات الامونيوم (0. 1 M):

تم تحضير محلول من خلات الامونيوم وذلك بإذابة 4.014g وإتمام الحجم إلى 500mL و ضبط قيمة pH على المجال المطلوب بواسطة حمض الخل تركيزه (0.1M) أو ماءات الامونيوم تركيزه (0.1M)

ج- محلول كاشف PAR {4-(2-PYRIDYLAZO)RESORCINOL)}

تم تحضير محلول الكاشف من PAR (4-(2-PYRIDYLAZO)RESORCINOL بإذابة 0.0295g منه في 20 مل من الماء المقطر ومن ثم تم تمديده إلى 100مل فحصلنا على محلول (رئيسي) تركيزه 1×10^{-3}M . ثم أُخذ منها 0.1 مل و مدد إلى 50مل فحصلنا على محلول للكاشف تركيزه 2×10^{-6}M وهو ثابت لمدة أسبوع .

ح- محلول نترات الصوديوم (0.25M)

تم تحضيره بإذابة 5.42g من نترات الصوديوم $NaNO_3$ ذو نقاوة 98% وإتمام الحجم إلى 250mL و ثم اخذ منه حجوم مختلفة و مدد إلى 10ml للحصول على تراكيز مختلفة.

د-محلول واقي من نترات الصوديوم (0.1M)

تم تحضيره بإذابة 0.21675g من نترات الصوديوم $\mathbf{NaNO_3}$ و إتمام الحجم إلى100mL و ضبط قيمة pH إلى 5 بواسطة حمض الآزوت تركيزه (0. 1M).

هـ - محلول كلوريد الامونيوم (0.1M)

تم تحضيره بإذابة 0.5349g من كلوريد الامونيوم NH_4Cl بواسطة 20 مل من الماء المقطر وإتمام الحجم إلى 100mL.

ي- مزيج من $\mathbf{DTPA\ (0.05M)\text{-}NaNO_3(2.5M)\text{-}CH_3COONH_4(0.1M)}$

تم تحضيره بإذابة 1.64g من نترات الصوديوم و 0.7708g من خلات الامونيوم و 1.96grمن DTPA (Diethylenetriaminepentaacetate) بواسطة 10 مل من الماء المقطر، نضع المزيج في دورق حجمي سعة 100ml ونمدد بواسطة الماء المقطر.

2- معالجة العينات The Sample Treatment

أ . تحضير العينات Samples Preparation

نأخذ 500gr من عينات مختلفة من الملفوف و الفجل و القرنبيط . ثم نغسلها جيداً بالماء المقطر ونقطعها إلى أجزاء صغيرة ثم نجففها في الدرجة 105°C حتى ثبات وزن الخضار المجفف، ثم تُكسر (تجرش) في هاون من البورسلان ثم تجفف مرة أخرى وتمزج بشكل جيد.

ب . المعالجة الحرارية والترميد heat treatment and dry-ashing

أجرينا عمليات معالجة حرارية (ترميد) لعينات مختارة من الفجل و الملفوف والقرنبيط في درجات حرارة متنوعة بين 400°C . 700 ^{o}C ولاحظنا أن كمية معدن الكروم تكون أقل بكثير من الكمية الموجودة في العينات حتى درجات حرارة للترميد حوالي 450 ^{o}C وتزداد بازدياد درجة حرارة المعالجة ثم تصبح ثابتة بين الدرجة 450^{o}C وحتى 700 ^{o}C ولاحظنا أيضاً بأنه لدى تطبيق درجات

حرارة متزايدة كل نصف ساعة نرفع 50°C بدءاً من الدرجة 250 °C إلى 550 °C بأن كمية معدن الكروم تزداد. وتتلخص طريقة الترميد المطورة من قبلنا كما يلي:

يؤُخذ في المرحلة الأولى 15g من الفجل المجفف أو15g من القرنبيط المجفف أو 10g من الملفوف المجفف ، كما يُؤخذ في المرحلة الثانية 5g من الفجل المجفف أو5g من القرنبيط المجفف أو 5g من الملفوف المجفف ويُضاف إلى كل منها (0.3ml) كروم سداسي ذو تركيز 1mg/L، ثم ترمد العينات بتطبيق درجات حرارة متزايدة كل نصف ساعة نرفع 50°C بدءاً من الدرجة 250°C إلى 550°C وتبقى ثابتة عند الدرجة 550°C حتى تتحول العينة إلى رماد ابيض ثم تبرد ويذاب الرماد كما هو مبين في الفقرة التالية لتحضير محاليل العينات للقياس.

ج . تحضير محاليل العينات للقياس Preparation samples for measurement

نحضر المحاليل للقياس بحل الراسب بعد الترميد (وهو في الجفنة) بـ 3 مل بمحلول حمض آزوت (1:1) وكررت هذه العملية مرتين بعد نقل المحلول في كل مرة إلى دورق حجمي سعة 100ml ثم نغسل الجفنة بالماء المقطر وتنقل الغسالة إلى الدورق الحجمي ثم يتمم بالماء المقطر ويخض جيداً. نرشح جزء من المحلول على ورق ترشيح ذو مسامية 0.33mm ونأخذ منها 10ml وتعدل بواسطة هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.1M حتى pH=7 ثم نمدد إلى دورق عياري سعة 100ml ، ثم نرشح جزء من المحلول بفلتر ذو مسامية 0.45µm، ثم نأخذ 0.1ml من تلك الرشاحة المعالجة لعينات الفجل والقرنبيط بينما نأخذ 0.2ml من الرشاحة المعالجة لعينة الملفوف ونضيف إليها 2.5ml من محلول يحتوي على CH_3COONH_4 (0.1M) و DTPA (0.05M) و$NaNO_3$ (2.5M) و0.5ml من كاشف PAR 2×10^{-6} M، ويُتمم الحجم إلى 10ml بالماء المقطر.

د – تحضير المحلول المقارن:

نأخذ 3ml مل من حمض الآزوت ونضعها في دورق حجمي سعة 100 مل ونكمل الحجم حتى الإشارة بالماء المقطر. ونجري لها نفس طريقة تحضير المحاليل العينات السابقة.

3-طريقة العمل Procedure

نضع 0.5ml من واقي خلي تركيزه 0.1M عند pH=6.0±0.2 في دورق عياري سعة 10mL ثم نضيف إليه 0.5ml من PAR (2µM) وتركيز مناسب من الكروم السداسي، ونكمل حتى الإشارة بالماء المقطر وننتظر7 دقائق ليتشكل معقد Cr(VI)-PAR. وعند استخدام

كاشف DTPA نأخذ 2.5ml من محلول يحتوي على DTPA (0.05M)+ (2.5M) $CH_3COONH_4+NaNO_3$ (0.1M) ونضعها في دورق حجمي سعة 10ml ونضيف إليها تركيز مناسب من الكروم السداسي ونكمل حتى الإشارة بالماء المقطر. أما في حال استخدام مزيج من الكاشفين DTPA&PAR نضع 2.5ml من مزيج DTPA ثم نضع 0.5ml من PAR 2μM و Cr(VI) في دورق عياري سعة 10mL ونكمل حتى الإشارة بالماء المقطر وننتظر7 دقائق ليتشكل معقد Cr(VI)-PAR. يتم طرد الاوكسيجين المنحل في مراحل العمل المختلفة بقرقرة المحلول بغاز الآزوت النقي لمدة 5 دقائق مع تشغيل الخلاط الآلي لضمان مزج المحلول وتجانسه بشكل جيد و عند استخدام الكاشف PAR تتم القرقرة قبل إضافته. ثم نرسم المنحني الإستقطابي ضمن المجال الكموني من 1.0V- إلى 1.60V-.

استخدمنا طريقة التحليل الفولط أمبيرومتري النبضي التفاضلي التراكمي الامتزازي في وسط مائي بوجود كاشفين معقدين PAR و DTPA على مسرى HMDE لتحديد الكروم في الفجل والملفوف والقرنبيط بطريقة الإضافات العيارية.

حيث أن عدد التجارب (n=5) فحُسب على أساسها قيم $\overline{X}$ (التركيز الوسطي)، و RSD% الانحراف المعياري النسبي المئوي، و SD الانحراف المعياري، والخطأ التحليلي $\frac{SD}{\sqrt{n}}$ ، وحد الثقة $\bar{x} \pm \frac{t.SD}{\sqrt{n}}$ حيث t يساوي 2.776 عندما n=5 و درجة ثقة مقدارها 95%.

3-الحسابات Calculations

أجرينا جميع الحسابات بعد اعتماد نتائج خمس تجارب (n=5) وحسبنا القيمة الوسطية Average Value من العلاقة:

$$\overline{X} = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i}{n}$$

والانحراف المعياري Standard Deviation (SD) من العلاقة:

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

والانحراف المعياري النسبي Relative Standard Deviation (RSD) من العلاقة:

$$RSD\% = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100$$

وخطأ القياس التحليلي Analytical Standard Error من العلاقة:

$$\text{Analytical Standard Error} = \frac{SD}{\sqrt{n}}$$

وحد الثقة Confidence Limit عند درجة الثقة 95% من العلاقة:

$$\text{Confidence Limit} = \overline{X} \pm \frac{t.SD}{\sqrt{n}}$$

حيث إن t عامل إحصائي يعتمد على عدد درجات الحرية ويساوي إلى 2.776 عند n = 5 ودرجة ثقة مقدارها 95%.

ولإنشاء الخطوط البيانية العيارية اعتمدنا طريقة أصغر المربعات وفقاً للعلاقة التالية:

$$y = mx + b$$

حيث إن : m ميل المنحني و b نقطة تقاطع المنحني العياري مع المحور y، ثم طبقنا طريقة أصغر المربعات لرسم المنحنيات العيارية حاسوبياً باستخدام برنامج Excel وحصلنا على قيم m و b و R^2 (معامل الارتباط) مباشرة من الحاسوب بعد إظهار معادلة المنحني العياري.

4- النتائج و المناقشة   Results and discussion

درسنا بعض العوامل المؤثرة في المنحنيات الاستقطابية النبضية التفاضلية التراكمية الامتزازية DPAdSV (نوع وتركيز الكهرليت، تركيز كاشف PAR، pH المحلول، زمن تشكل المعقد، كمون التراكم الإمتزازي، زمن التراكم الإمتزازي، سعة النبضة، درجة الحرارة، وتأثير الكروم الثلاثي، تأثير مزيج من الكاشفين PAR وDTPA).

4-1-تأثير نوع الكهرليت وتركيزه في تيار القمة للكروم السداسي

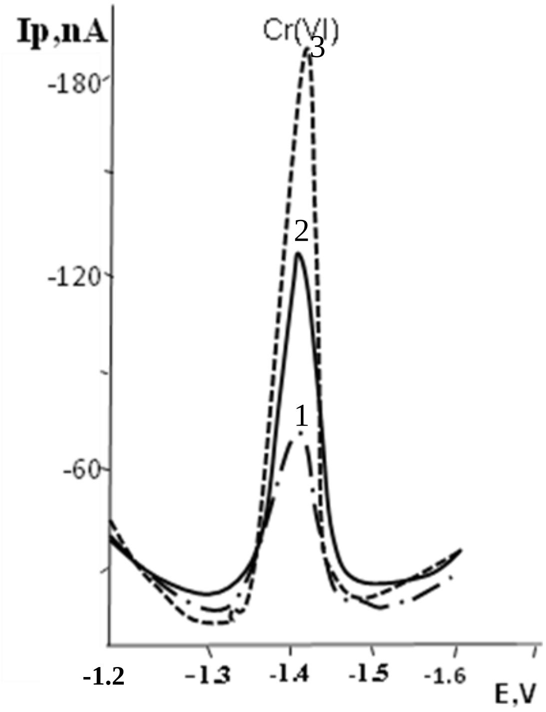
The Effect of the kind and Concentration the Electrolyte on the Current Peak of Cr(VI)

درسنا تأثير نوع الكهرليت وتركيزه في كل من كمون القمة (E_p) وتيار القمة (Ip) لإمتزاز الكروم السداسي وإرجاعه على مسرى قطرة الزئبق المعلقة HMDE باستخدام كهرليتات متعددة مثل (NH_4Cl 0.1M مع $NaNO_3$ 0.25M) و ($NaNO_3$ & HNO_3 0.1M) و(CH_3COONH_4&CH_3COOH 0.1M) و (CH_3COONH_4 & CH_3COOH 0.1M) مع $NaNO_3$ 0.25M و(CH_3COONH_4&CH_3COOH 0.1M) مع PAR (2×10^{-6}M).

ورسمنا المنحنيات الإستقطابية النبضية التفاضلية بتكرارية n=5 وبسرعة مسح 24.8 mV/S في المجال الكموني منV 1.2- إلى 1.60V- وسعة نبضة 60 mV وزمن تراكم 120 sec ودرجة الحرارة 30°C.

4-1-1 تأثير الكهرليت NH_4Cl و $NaNO_3$

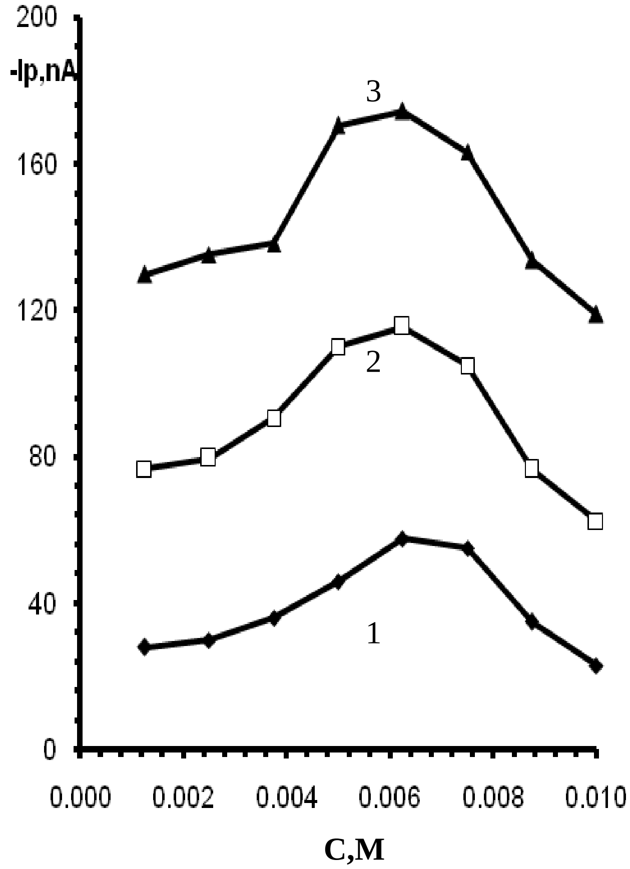
درسنا تأثير تركيز الكهرليت NH_4Cl و$NaNO_3$ (تركيز المحلول الرئيسي 0.1M و0.25M على التسلسل) في المنحنيات الاستقطابية النبضية التفاضلية التراكمية الامتزازية للكروم السداسي. فوجدنا أن تيار القمة يزداد بازدياد تركيز $NaNO_3$ حتى القيمة 6.25mM عند تركيز ثابت (2.5mM) من NH_4Cl، ثم يتناقص بعدها، كما وجدنا أن تيار القمة يزداد بازدياد تركيز NH_4Cl حتى القيمة 2.5mM عند تركيز ثابت (6.25mM) من $NaNO_3$، ثم يتناقص بعدها. إن حجم الكهرليت المفضل هو 0.25ml من NH_4Cl (0.1M) & $NaNO_3$ (0.25M)، حيث يعطي اكبر قيمة لتيار القمة بالإضافة إلى أن شكل القمة يكون أكثر حدةً وارتفاعاً .انظر الشكلين (23,22).



الشكل رقم(22)

المنحنيات الاستقطابية النبضية التفاضلية التراكمية الامتزازية على مسرى HMDE مع سعة نبضة موجبة 60mV في وسط من NH_4Cl(2.5mM) و(6.25mM) $NaNO_3$ عند pH=5، تراكيز الكروم السداسي :

1- 0.577 ؛ 2 - 1.154 ؛ 3 -1.731 μM .

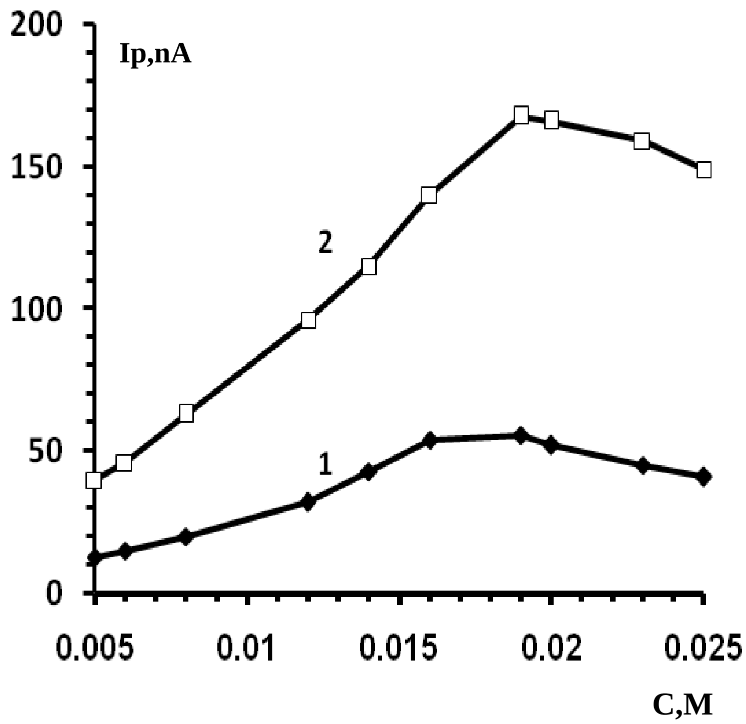


الشكل رقم(23)

تأثير تركيز كهرليت $NaNO_3$ في I_p للكروم السداسي بطريقة التحليل الاستقطابي النبضي التفاضلي التراكمي الامتزازي مع سعة نبضة موجبة 60mV في تركيز ثابت من NH_4Cl (2.5mM)،عند pH=5، باستخدام مسرى HMDE، لتركيز كروم سداسي: 1-0.576 ،2 - 1.154، 3 - 1.731 μM .

2-1-4 تأثير الكهرليت $NaNO_3$ و HNO_3:

درسنا تأثير تغير تركيز الكهرليت $NaNO_3$&HNO_3 (تركيز المحلول الرئيسي 0.1M) عند pH=5 لإمتزاز الكروم السداسي وإرجاعه على مسرى قطرة الزئبق المعلقة. فوجدنا أن تيار القمة يزداد بازدياد تركيز الكهرليت حتى القيمة 0.020M، ثم يتناقص بعدها، إن حجم الكهرليت المفضل هو 2.0ml من المزيج (0.1M) $NaNO_3$ & HNO_3 . كما في الشكل (24).

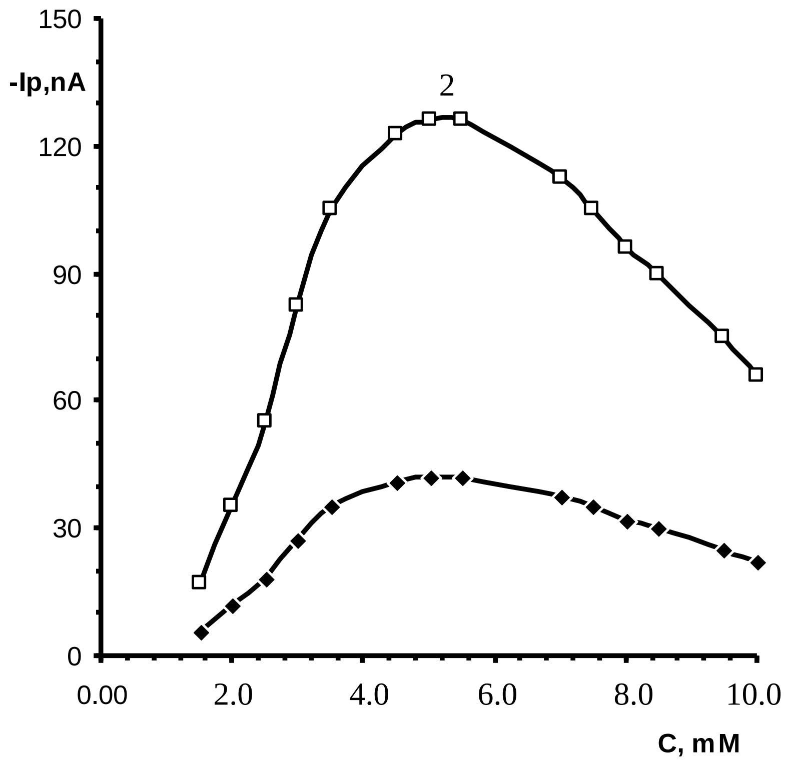


الشكل رقم(24)

تأثير تركيز الكهرليت في I_p للكروم السداسي بطريقة التحليل الاستقطابي النبضي التفاضلي التراكمي الامتزازي مع سعة نبضة موجبة 60mV في وسط من HNO_3(0.1M) & $NaNO_3$ وعند pH=5، باستخدام مسرى HMDE، لتركيز كروم سداسي: 1- 0.576 ؛ 2-1.731 μM .

3-1-4 تأثير الكهرليت CH_3COONH_4 و CH_3COOH

درسنا تأثير تغير حجم الكهرليت CH_3COONH_4 و CH_3COOH ذو تركيز 0.1M عند pH=6 لإمتزاز الكروم السداسي وإرجاعه على مسرى قطرة الزئبق المعلقة HMDE ولاحظنا أن تيار القمة يزداد بازدياد تركيز الكهرليت حتى القيمة 5mM ثم يتناقص بعدها، إن حجم الكهرليت المفضل هو 0.50ml من (0.1M) CH_3COONH_4&CH_3COOH.

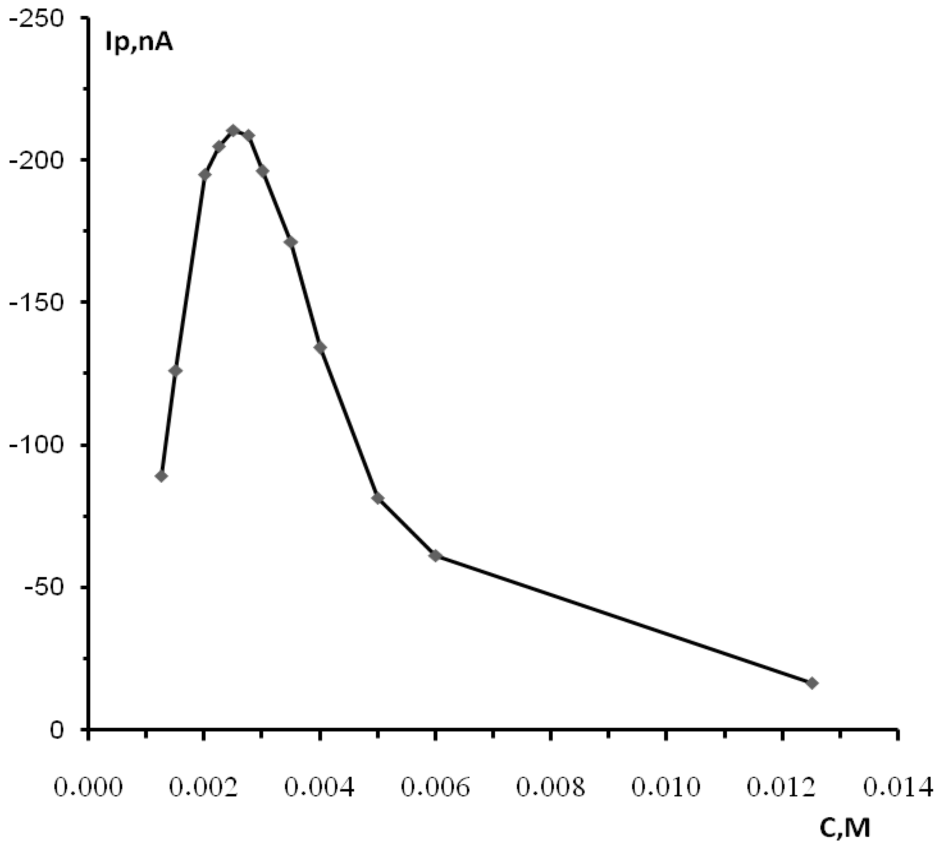


الشكل رقم(25)

تأثير تركيز الكهرليت CH_3COOH و CH_3COONH_4 عند pH=6 في I_p للكروم السداسي بطريقة التحليل الاستقطابي النبضي التفاضلي التراكمي الامتزازي مع سعة نبضة موجبة 60mV باستخدام مسرى HMDE، تركيز الكروم السداسي 1-0.576, 2-1.731 µM .

1-3-1-4 – تأثير الكهرليت $NaNO_3$ و CH_3COONH_4 و CH_3COOH

درسنا تأثير إضافة شاردة النترات بتراكيز مختلفة إلى الكهرليت CH_3COONH_4 و CH_3COOH ذو تركيز (0.005M)عند pH=6 لإمتزاز الكروم السداسي وإرجاعه على مسرى قطرة الزئبق المعلقة HMDE، ولاحظنا أن تيار القمة يزداد بازدياد تركيز شاردة النترات حتى القيمة (0.025M)، ثم يتناقص بعدها. وتصبح حدة القمة وتناظرها أفضل ما يمكن عند تركيز شاردة النترات (0.025M)، كما في الشكل رقم(26).



الشكل رقم(26)

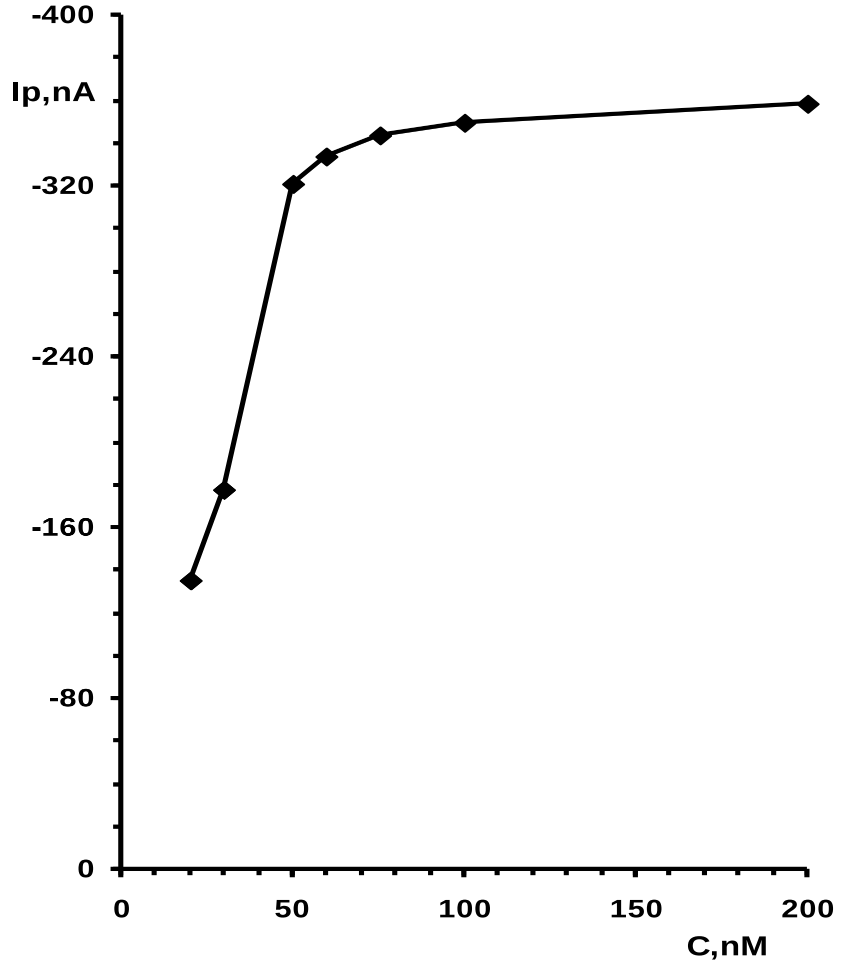
تأثير تركيز شاردة النترات في I_p للكروم السداسي (1.731µM) بطريقة التحليل الاستقطابي النبضي التفاضلي التراكمي الامتزازي مع سعة نبضة موجبة 60mV على مسرى HMDE، في وسط من :

CH_3COOH و CH_3COONH_4 (0.005M) عند pH=6 .

2-3-1-4 تأثير الكهرليت PAR و CH_3COONH_4 و CH_3COOH

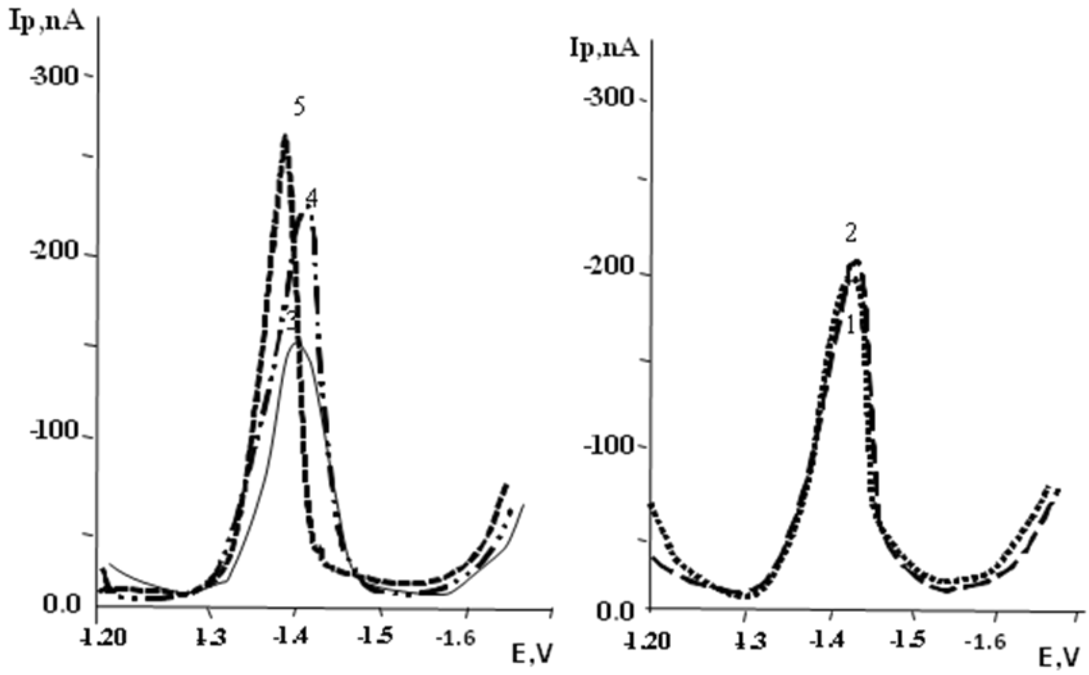
درسنا تأثير تركيز الكاشف PAR في تيار القمة (Ip) لإمتزاز الكروم السداسي تركيزه 480.7nM وإرجاعه على مسرى قطرة الزئبق المعلقة HMDE باستخدام الكهرليت CH_3COONH_4 & CH_3COOH (0.005M)، عند pH= 6.0 ، بوجود تراكيز متنوعة من PAR (2×10^{-6} M) ، عند زمن تراكم 120Sec، وكمون تراكم امتزازي -1.1 V، كما في الشكل رقم (27). (حيث يزداد تيار القمة للكروم السداسي بازدياد تركيز الكاشف PAR حتى 100nM ثم يثبت عندها). أن تركيز الكاشف المفضل 100nM. كما درسنا تأثير تركيز الكهرليت CH_3COONH_4وCH_3COOH بوجود الكاشف PAR(100nM). ووجدنا أن التركيز المفضل أيضاً هو 0.005M، ولم نلاحظ أي تأثير في تيار القمة عند إضافة شاردة النترات.

نعرض في الشكل رقم (28) مقارنة بين المنحنيات الاستقطابية النبضية التفاضلية التراكمية الامتزازية لعدة أنواع من الكهرليتات المستخدمة، وفي الشكل رقم (29) مقارنة بين ثابت النفوذ مع نوع الكهرليت المستخدم؛ فوجدنا أن كمون وتيار القمة يتأثران بنوع الكهرليت وتركيزه، حيث تراوح كمون القمة E_p بين -1.36V بإضافة الكاشف PAR و -1.42V بغياب PAR، وكان معامل النفوذ k لدى استخدام الكاشف PAR مع الكهرليتCH_3COONH_4 و CH_3COOH (0.005M) أكبر من معاملات النفوذ للالكتروليتات الأخرى وتيار القمة أعلى، فحصلنا بذلك لدى استخدام الكاشف PAR مع الكهرليت CH_3COONH_4 و CH_3COOH (0.005M) على أفضل النتائج من حيث حدة وتناظر القمة وحساسية التحديد للكروم السداسي .



الشكل رقم (27)

تأثير تركيز الكاشف PAR في تيار القمة المهبطية الامتزازية I_p للكروم السداسي 480.7nM بالطريقة الاستقطابية النبضية التفاضلية التراكمية الامتزازية على مسرى HMDE، في وسط من CH_3COOH & CH_3COONH_4 (0.005M) عند pH= 6.0، عند زمن التراكم 120 sec وكمون التراكم -1.10V وسعة النبضة 60 mV، ودرجة الحرارة 45^oC.



الشكل رقم(28)

تأثير نوع الكهرليت في I_p للكروم السداسي بطريقة التحليل الاستقطابي النبضي التفاضلي التراكمي الامتزازي مع سعة نبضة موجبة 60mV على مسرى HMDE، تركيز الكروم السداسي 1.731 μM ، وزمن الترسيب120 sec في وسط من :

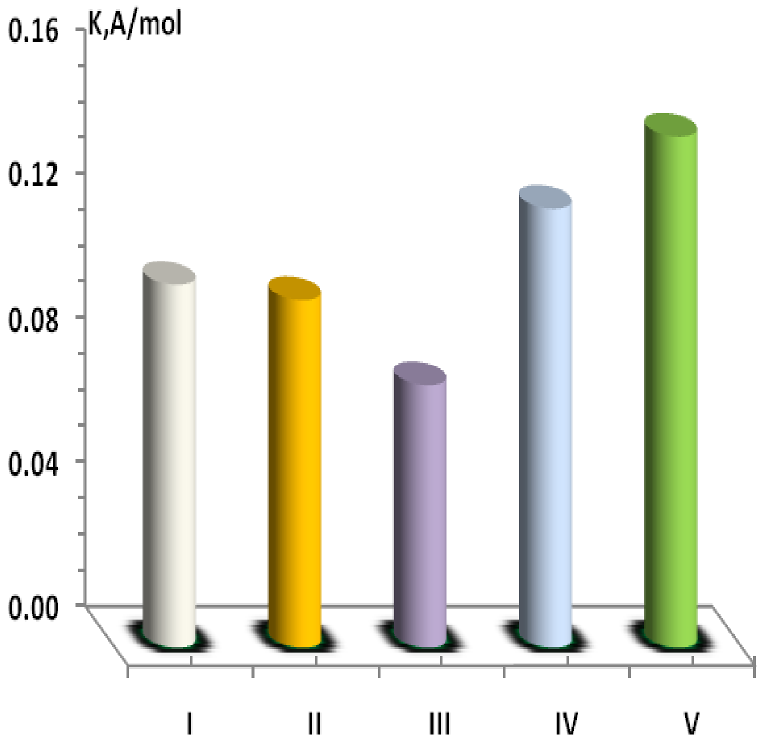
1- HNO_3 & $NaNO_3$ (0.02M) ، عند pH=5،

2- NH_4Cl (2.5mM) & $NaNO_3$(6.25mM) ، عند pH=5 ،

3- CH_3COOH & CH_3COONH_4 (0.005M) ، عند pH=6 ،

4- $NaNO_3$(0.025M)+ CH_3COOH & CH_3COONH_4 (0.005M) ، عند pH=6

5- PAR (100nM)+ CH_3COOH& CH_3COONH_4(0.005M) ، عند pH=6 .



الشكل رقم(29)

تأثير نوع الكهرليت في معامل النفوذ k للكروم السداسي بطريقة التحليل الاستقطابي النبضي التفاضلي التراكمي الامتزازي مع سعة نبضة موجبة 60mV باستخدام مسرى HMDE، وتركيز الكروم السداسي 1.731 µM .في وسط من :

I- HNO_3 & $NaNO_3$ (0.020M)، عند pH=5 ،

II- NH_4Cl (2.5mM) & $NaNO_3$ (6.25mM) ، عند pH=5 ،

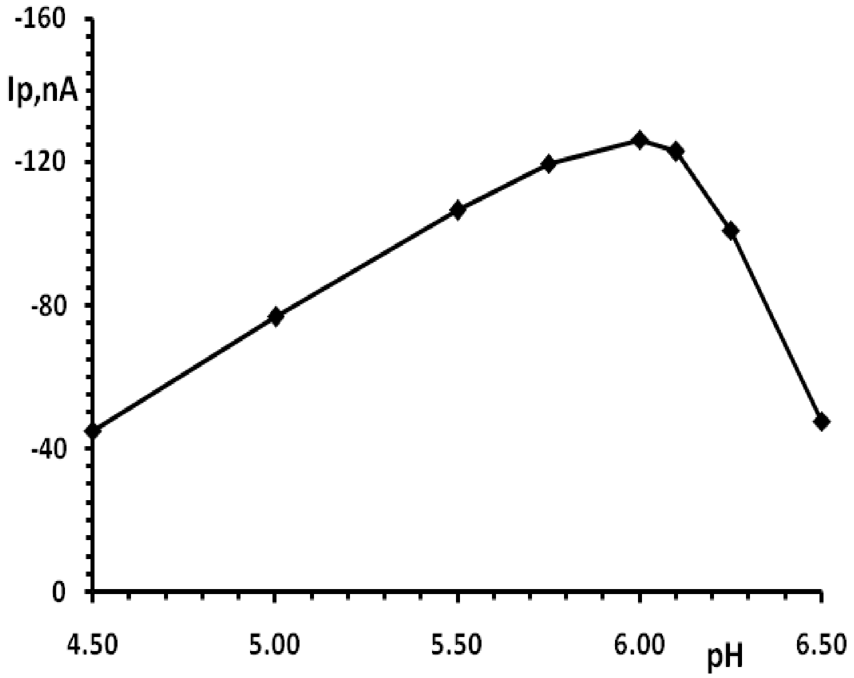
III- CH_3COOH & CH_3COONH_4 (0.005M) ، عند pH=6 ،

IV- $NaNO_3$ (0.025)+ CH_3COOH & CH_3COONH_4 (0.005M) ، عند pH=6 ،

V- PAR (100nM)+ CH_3COOH & CH_3COONH_4(0.005M)،عند pH=6 .

pH 2-4 -تأثير Effect of pH

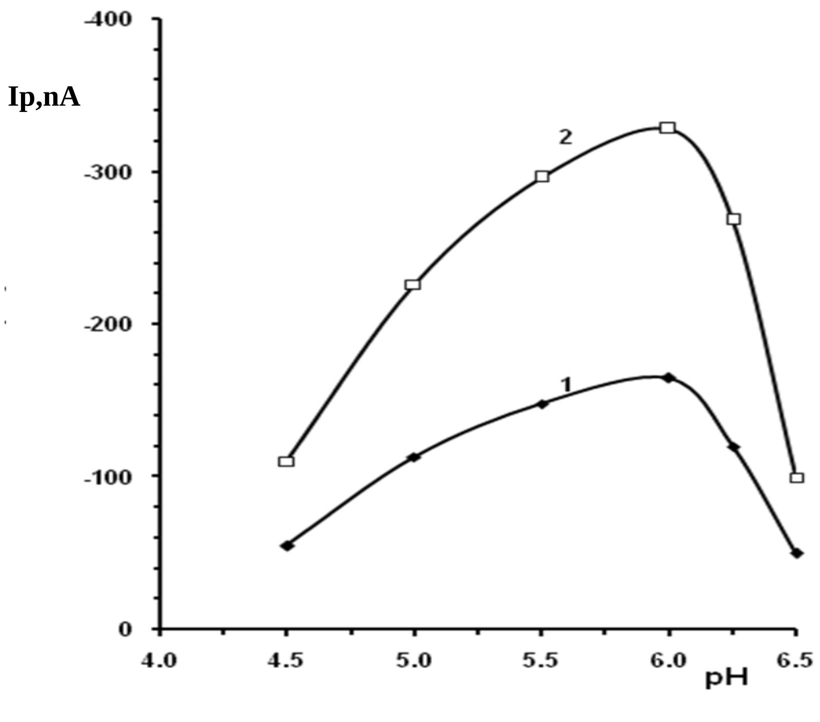
درسنا تأثير pH المحلول في كل من كمون القمة (E_p) وتيار القمة (Ip) لإمتزاز الكروم السداسي وإرجاعه على مسرى قطرة الزئبق المعلقة HMDE باستخدام كهرليت يحتوي CH_3COONH_4 & CH_3COOH (0.005M) ، ضمن مجال pH من 4.5 إلى 6.5. ورسمنا المنحنيات الإستقطابية النبضية التفاضلية التراكمية الامتزازية في المجال الكموني من0.18 V- إلى-1.60، وبسرعة مسح 24.8mV/S وسعة نبضة 60mV وزمن تراكم 120sec. حيث وجدنا أن تيار القمة يزداد بازدياد قيمة pH المحلول حتى القيمة 6.0 ثم يتناقص بعدها، بينما يكون تغير كمون القمة ضعيفا ويكون مجال pH مفضلاً ما بين 5.8 إلى 6.25 (من حيث قيمة تيار القمة I_p، ومن حيث تناظر القمة وثبات كمونها). وأن قيمة pH الوسط الأمثل كانت عند 6.0±0.2، كما في الشكل (30).



الشكل رقم(30)

تأثير قيم pH المحلول في تيار القمة المهبطية الامتزازية I_p للكروم السداسي1.731µM بطريقة التحليل الاستقطابي النبضي التفاضلي التراكمي الامتزازي على المسرى HMDE في وسط من CH_3COOH & CH_3COONH_4 (0.005M) عند سعة نبضة موجبة 60mV.

كما درسنا تأثير pH المحلول في كل من كمون القمة (E_p) وتيار القمة (I_p) لإمتزاز الكروم السداسي وإرجاعه على مسرى قطرة الزئبق المعلقة HMDE، بوجود 100nM من PAR وباستخدام كهرليت يحوي CH_3COONH_4 & CH_3COOH (0.005M) ، ضمن مجال pH من 4.5إلى 6.5 ، ورسمنا المنحنيات الإستقطابية النبضية التفاضلية التراكمية الامتزازية في المجال الكموني من 0.18- إلى 1.60V- ، بسرعة مسح 24.8 mV/S وسعة نبضة 60 mV وزمن تراكم 120 sec وعند درجة حرارة 45°C. ووجدنا أن تغير كمون القمة يكون ضعيفا، بينما يزداد تيار القمة مع ازدياد قيمة pH المحلول حتى القيمة 6.0، ثم يتناقص بعدها، ويكون مجال pH مفضلاً ما بين 5.8 إلى 6.25 (من حيث تيار القمة، ومن حيث تناظر القمة وثبات كمونها). وأن قيمة pH الوسط الأمثل كانت عند 6.0±0.2، كما في الشكل رقم (31).

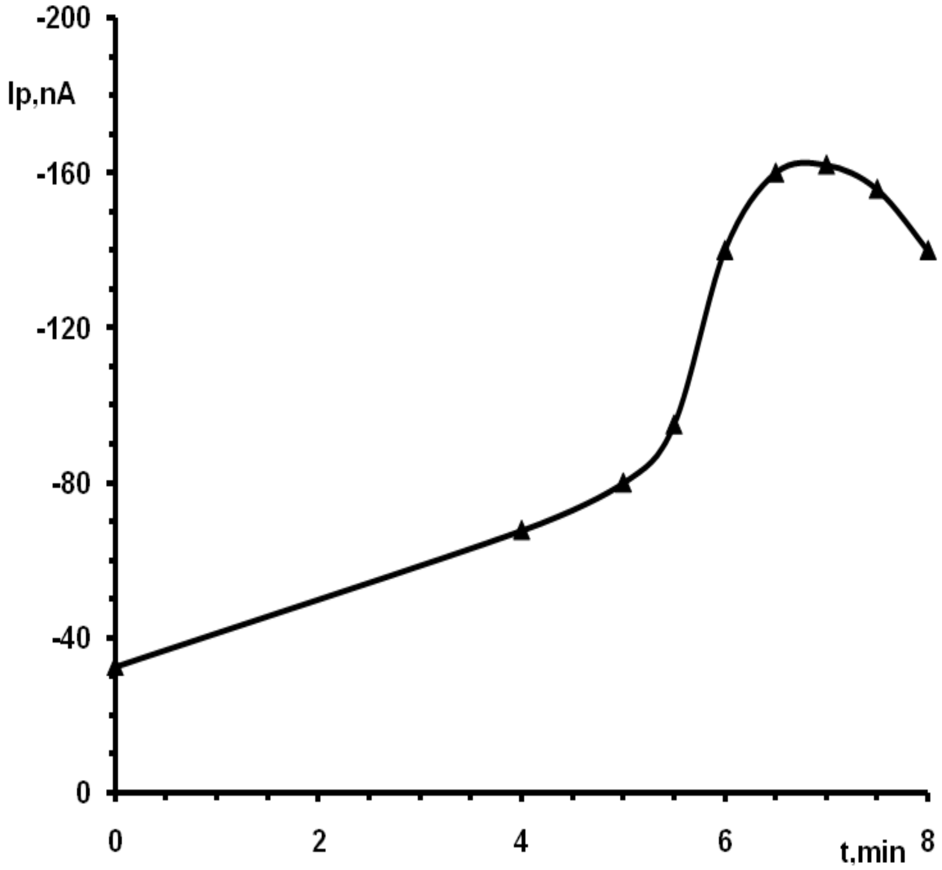


الشكل رقم(31)

تأثير قيم pH المحلول في تيار القمة المهبطية الامتزازية I_p للكروم السداسي بوجود الكاشف PAR بتركيز 100 nM بالطريقة الاستقطابية النبضية التفاضلية التراكمية الامتزازية عند زمن تراكم 120 sec، وكمون تراكم1.10V-، وسعة نبضة 60 mV، وعند درجة الحرارة 45°C، من أجل تركيز للكروم السداسي (1) 240.3 nM و(2) 480.7nM .

3-4- تأثير زمن تشكل المعقد Effect of complex Formation time

درسنا أيضا تأثير زمن تشكل المعقد بين Cr(VI) و PAR في تيار القمة (I_p) لادمصاص الكروم السداسي وإرجاعه على مسرى قطرة الزئبق المعلقة HMDE ، باستخدام كهرليت يحتوي (0.005M) CH_3COOH & CH_3COONH_4، عند pH= 6.0، وبوجود PAR (100nM) ،عند سعة نبضة 60mV وزمن تراكم 120 sec وعند درجة حرارة 45ºC، حيث تم دراسة أزمنة مختلفة لتشكل المعقد من الصفر حتى 10 دقائق. ولاحظنا أن تيار القمة يكون أعظمياً عند زمن تشكل للمعقد حوالي سبع دقائق ، انظر الشكل رقم (32).



الشكل رقم (32)

تأثير زمن تشكل المعقد (t) في تيار القمة المهبطية الامتزازية I_p للكروم السداسي (240nM) بوجود الكاشف (100nM) PAR في وسط من (0.005M) CH_3COOH & CH_3COONH_4 عند pH=6.0، بالطريقة الاستقطابية النبضية التفاضلية التراكمية الامتزازية من أجل زمن التراكم 120sec، وسعة نبضة60mV ، ودرجة حرارة 45°C.

4-4- تأثير كمون التراكم Effect of accumulation potential

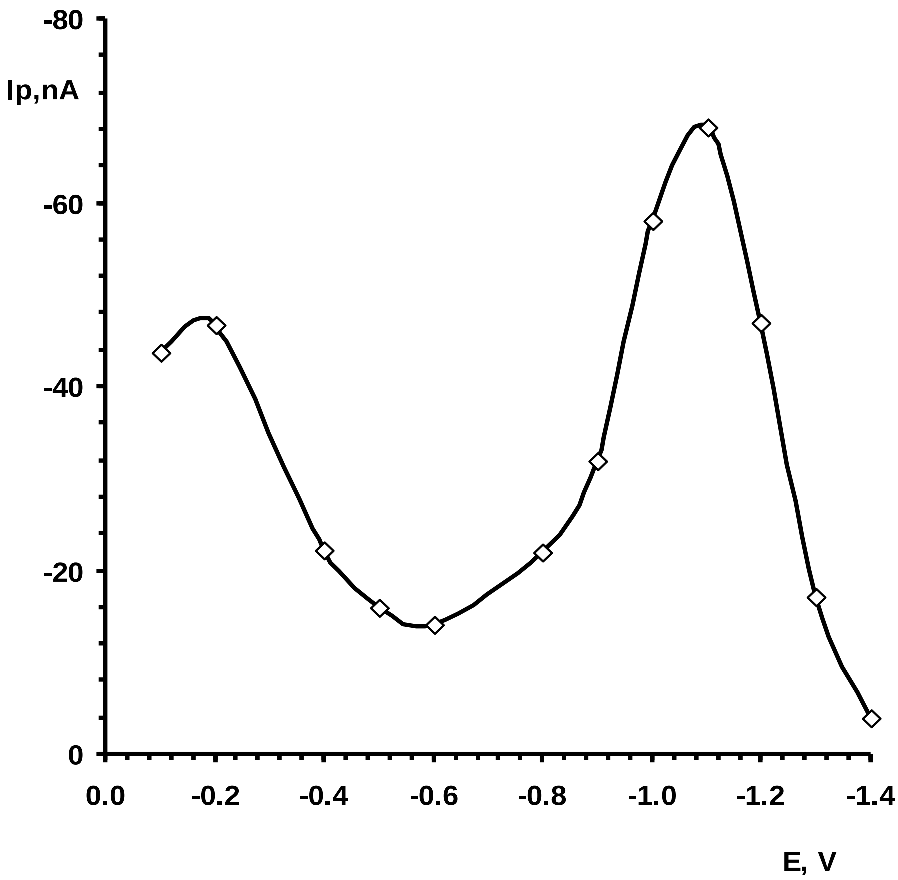
درسنا أيضاً تأثير كمون التراكم الإمتزازي (E_a) في كمون القمة (E_p) وتيار القمة (I_p) لادمصاص الكروم السداسي وإرجاعه على مسرى قطرة الزئبق المعلقة HMDE باستخدام كهرليت يحتوي (CH_3COONH_4 & CH_3COOH (0.005M)، عند pH= 6.0، بوجود 100nM من PAR وسعة نبضة 60mV وزمن تراكم 120 sec، فوجدنا بأن عملية التراكم على مسرى HMDE يكون شبه ثابت عند كمون -0.10 V إلى -0.2 V ويتناقص حتى الكمون -0.7 V ، ثم يزداد حتى كمون تراكم يساوي -1.10V، ليتناقص بعدها بشكل حاد حتى القيمة E_a = -1.40 V، ويبلغ قيمته العظمى عند E_a = -1.10V. كما في الشكل رقم(33).

5-4 -تأثير زمن التراكم Effect of accumulation time

درسنا تأثير زمن التراكم الامتزازي τ_a في تيار القمة (I_p) لامتزاز الكروم السداسي وإرجاعه على مسرى قطرة الزئبق المعلقة HMDE باستخدام كهرليت يحتوي على CH_3COONH_4 & CH_3COOH (0.005M)، عند pH= 6.0 بوجود 100nM من الكاشف PAR. من أجل سعة نبضة 60mV وكمون تراكم امتزازي -1.1 V. فنلاحظ أن تيار القمة يزداد بازدياد زمن التراكم الإمتزازي حتى الزمن 120sec ثم يصبح شبه ثابت بعدها. كما في الشكل رقم (34)

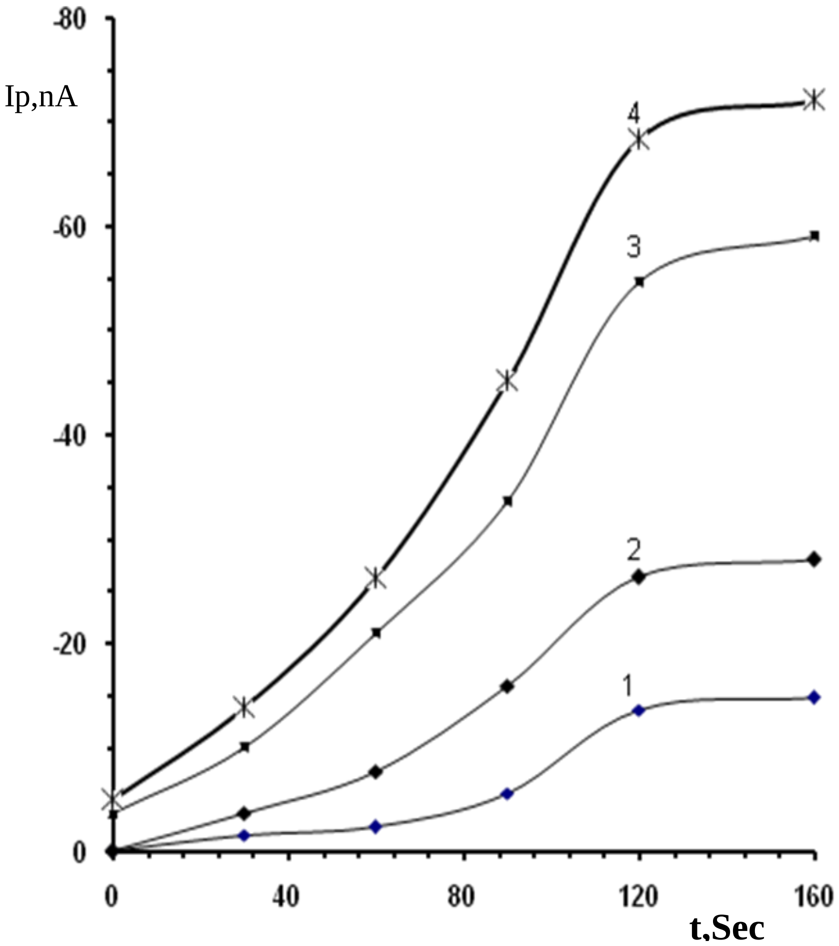
6-4- سعة النبضة Effect of pulse amplitude

درسنا تأثير سعة النبضة السالبة والموجبة (P.A.) في تيار القمة (I_p) لإمتزاز الكروم السداسي وإرجاعه على مسرى قطرة الزئبق المعلقة HMDE باستخدام كهرليت يحتوي CH_3COONH_4 & CH_3COOH (0.005M)، عند pH= 6.0، بوجود 100nM من PAR. عند زمن تراكم 120 ثانية وكمون تراكم امتزازي -1.1 V، كما في الشكل رقم (35). ووجدنا أن I_p يزداد طرداً خطياً بازدياد سعة النبضة السالبة حتى القيمة 55mV ثم ينحرف عن الخطية بعدها؛ بينما وجدنا أن I_p يزداد طرداً خطياً بازدياد سعة النبضة الموجبة حتى القيمة 100mV، واخترنا قيمة مفضلة لسعة النبضة الموجبة 100mV، لأن تيار قمة امتزاز الكروم السداسي وإرجاعه على مسرى قطرة الزئبق المعلقة HMDE كان أكثر حدةً وارتفاعاً.



الشكل رقم (33)

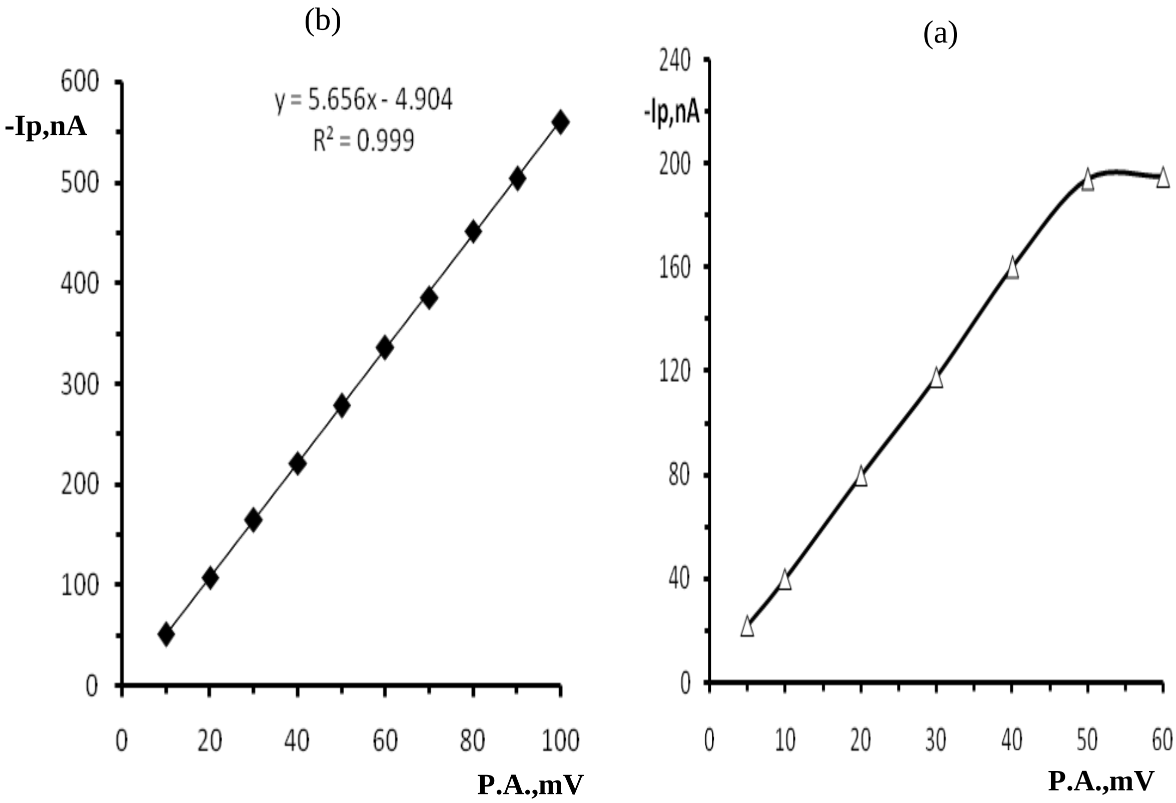
تأثير كمون التراكم الامتزازي(E_a) في تيار القمة المهبطية الامتزازية I_p للكروم السداسي (480.7nM) باستخدام التحليل الاستقطابي النبضي التفاضلي التراكمي الامتزازي وفي وسط من CH_3COONH_4 و(0.005M) CH_3COOH ، عند pH=6.0 بوجود الكاشف PAR بتركيز 100 nM. من أجل زمن التراكم 120 sec، وسعة النبضة 60 mV، ودرجة الحرارة 30^oC.



الشكل رقم(34)

تأثير زمن التراكم الإمتزازي τ_e في تيار القمة المهبطية الامتزازية I_p للكروم السداسي بالطريقة الاستقطابية النبضية التفاضلية التراكمية الامتزازية، في وسط من CH_3COONH_4 & CH_3COOH (0.005M) عند pH=6.0، بوجود الكاشف (100 nM) PAR عند كمون التراكم -1.10V، وسعة النبضة 60mV، ودرجة الحرارة 30^oC. من أجل التراكيز الآتية للكروم السداسي:

.480.7nM (4) , 384.6nM (3) , 192.3nM (2), 96.15nM (1)



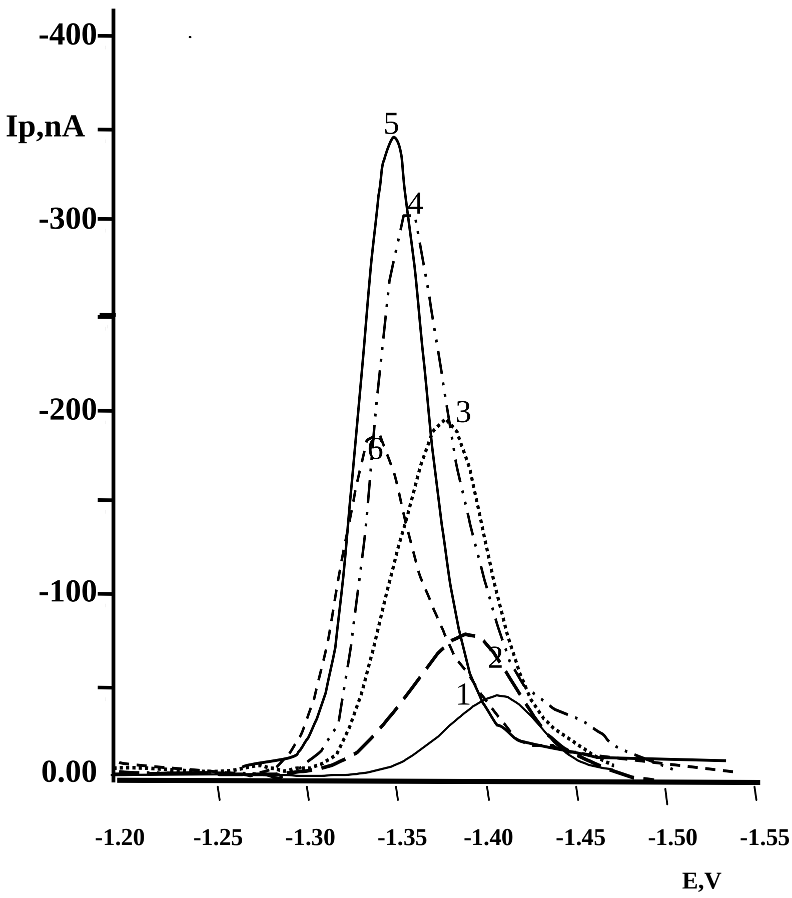
الشكل رقم (35)

تأثير سعة النبضة P.A في تيار القمة المهبطية الامتزازية I_p للكروم السداسي(480.7nM) بوجود الكاشف (100nM) PAR في وسط من (0.005M) CH_3COONH_4&CH_3COOH، عند pH=6.0، بالطريقة الاستقطابية النبضية التفاضلية التراكمية الامتزازية، عند كمون التراكم 1.10V-، وزمن تراكم 120Sec، ودرجة الحرارة 45°C. من أجل: a) سعة سالبة ، b) سعة موجبة .

7-4 - تأثير درجة الحرارة Effect of temperature

درسنا أيضاً تأثير درجة الحرارة في تيار القمة (I_p) و كمون القمة (E_p) لإمتزاز الكروم السداسي وإرجاعه على مسرى قطرة الزئبق المعلقة HMDE، باستخدام الكهرليت من (0.005M) CH_3COONH_4 & CH_3COOH، عند pH= 6.0، بوجود 100nM من PAR وزمن التراكم الإمتزازي 120Sec. عند سعة نبضة 60mV وكمون التراكم الإمتزازي 1.1V-، نوضح في الشكل رقم (36) المنحنيات الاستقطابية النبضية الامتزازية للكروم السداسي. نلاحظ من هذا الشكل أن تيار القمة يزداد بازدياد درجة الحرارة حتى الدرجة 45°C، ثم يتناقص بعدها، كما هو في الشكل رقم (37). وجدنا أيضاً أن كمون القمة يتناقص بالاتجاه السالب مع ازدياد درجة الحرارة

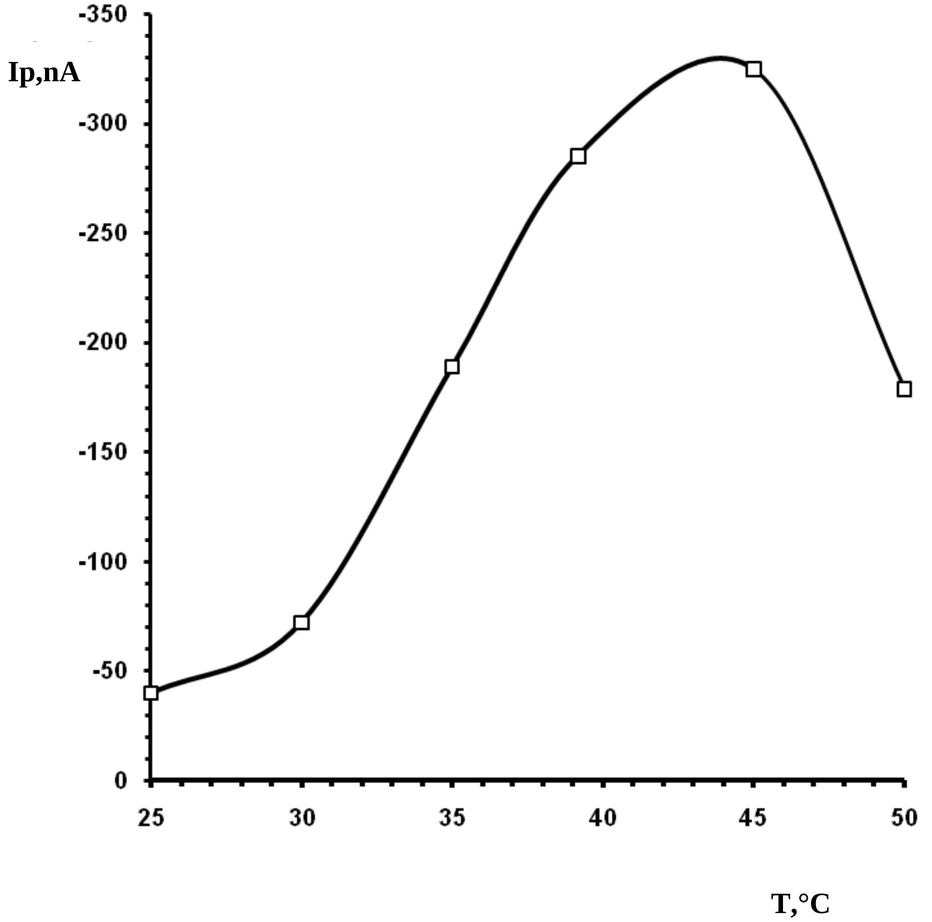
حتى الدرجة $35^{o}C$، ثم يثبت ما بين الدرجة $35^{o}C$-45، ثم يتناقص بعدها واخترنا الدرجة $45^{o}C$ لأنها الأفضل من حيث ثبات كمون القمة وتيار القمة، كما في الشكل رقم (38) .



الشكل رقم (36)

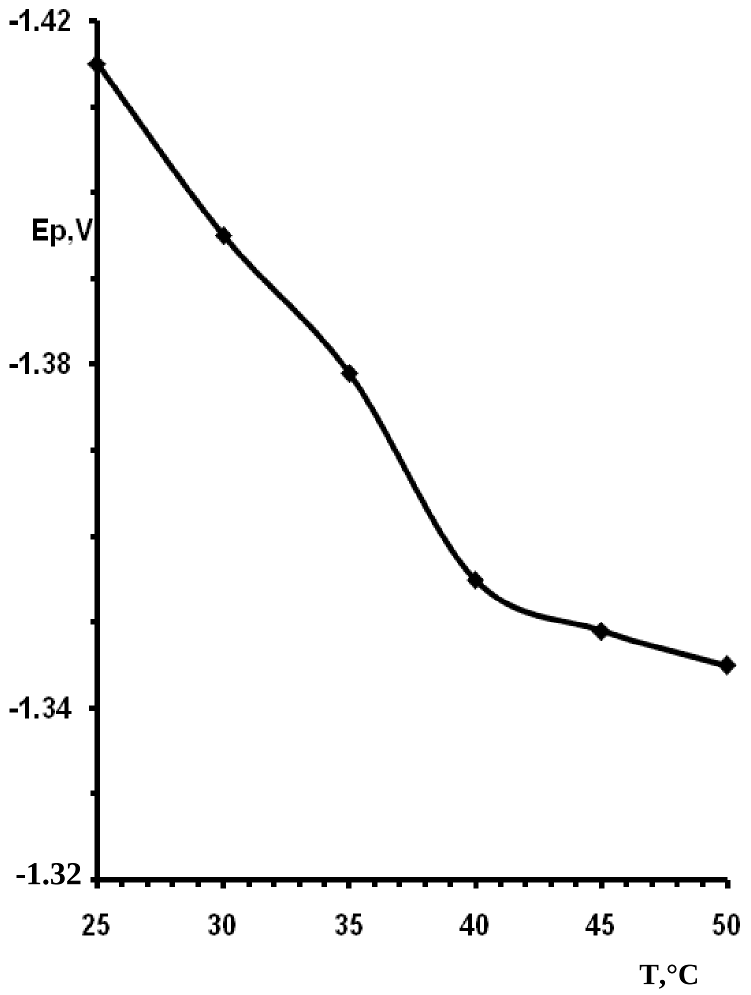
تأثير درجة الحرارة في المنحنيات الاستقطابية النبضية التفاضلية التراكمية الامتزازية لامتزاز الكروم السداسي (480.0nM) على مسرى HMDE في وسط من CH_3COONH_4 & CH_3COOH(0.005M) عند pH=6.0 وبوجود الكاشف (100nM) PAR، ومع سعة نبضة موجبة 60mV، وزمن التراكم 120sec، وكمون التراكم 1.10V- ، عند درجات الحرارة التالية :

$25^{o}C$ -1, $30^{o}C$ -2, $35^{o}C$ -3 , $40^{o}C$ -4 , $45^{o}C$ -5 , $50^{o}C$ -6 .



الشكل رقم (37)

تأثير درجة حرارة التفاعل في تيار القمة المهبطية الامتزازية I_p للكروم السداسي(480.7 nM) بالطريقة الاستقطابية النبضية التفاضلية التراكمية الامتزازية بوجود الكاشف PAR(100nM) في وسط من CH_3COONH_4 & CH_3COOH (0.005M) عند pH=6.0، وزمن التراكم 120 sec، وكمون التراكم-1.10V ، وسعة النبضة 60 mV.



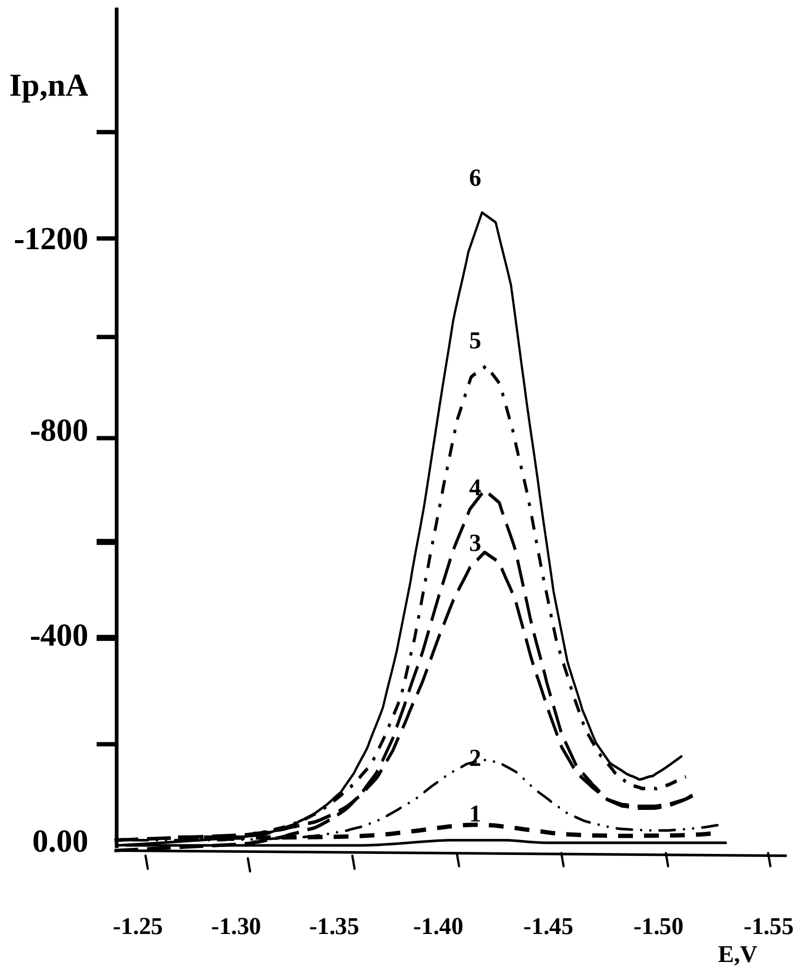
الشكل رقم (38)

تأثير درجة حرارة التفاعل في كمون القمة المهبطية الامتزازية E_p للكروم السداسي(480.7 nM) بالطريقة الاستقطابية النبضية التفاضلية التراكمية الامتزازية بوجود الكاشف PAR(100nM) في وسط من CH_3COONH_4 و CH_3COOH (0.005M) عند pH=6.0، من أجل زمن التراكم 120 sec، وكمون التراكم -1.10V ، وسعة النبضة 60 mV .

8-4-دراسة تأثير الكروم الثلاثي The Effect of Cr(III)

درسنا تحديد الكروم الثلاثي بنفس شروط تحديد الكروم السداسي في تيار قمة (Ip) امتزاز الكروم الثلاثي على مسرى قطرة الزئبق المعلقة HMDE باستخدام كهرليت يحتوي CH_3COONH_4 & CH_3COOH (0.005M)، عند pH= 6.0 بوجود 100nM من PAR أو بدون وجوده. من أجل سعة نبضة 100mV وكمون تراكم امتزازي 1.1V- ودرجة حرارة 45^oC. ووجدنا أن الكروم الثلاثي يعطي قمة عند كمون امتزاز وإرجاع الكروم السداسي ولم يتأثر تيار القمة بوجود الكاشف PAR، أي أن الكروم الثلاثي لم يشكل معقد ممتز فعال الكتروكيميائيا مع الكاشف PAR، انظر الشكل رقم (39).

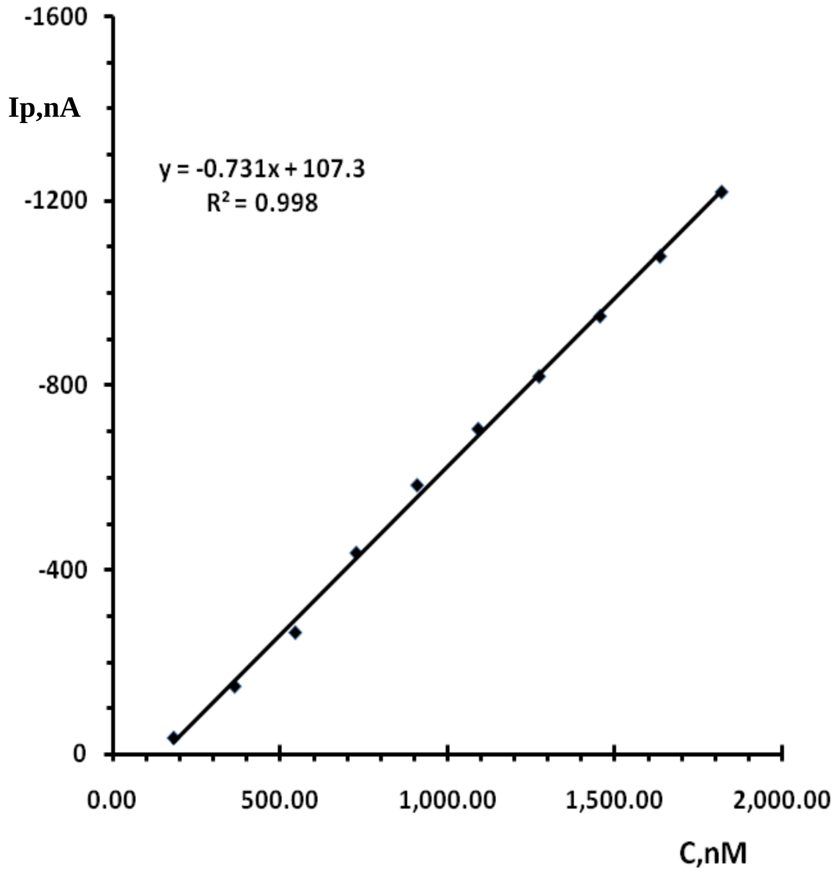
ودرسنا أيضاً المنحنيات العيارية للتحليل الاستقطابي النبضي التفاضلي التراكمي الامتزازي للكروم الثلاثي، ووجدنا أن تيار القمة يتناسب طرداً خطياً مع تركيز الكروم الثلاثي ضمن مجال للتراكيز من 182nM إلى 1818 nM وأن أصغر تركيز أمكن تحديده هو 180nM بانحراف عياري نسبي لا يتعدى 3.7% ، كما في الشكل رقم (40) والجدول رقم (4). وحددنا الكروم السداسي بوجود الكروم الثلاثي، كما حددنا الكروم الثلاثي بوجود الكروم السداسي، ولم نلاحظ أي تأثير يذكر للكروم الثلاثي في تحديد الكروم السداسي عندما يكون تركيز الكروم الثلاثي اصغر من 180nM. كما هو واضح في الشكل رقم (41).



الشكل رقم (39)

المنحنيات الاستقطابية النبضية التفاضلية التراكمية الامتزازية لامتزاز الكروم الثلاثي على مسرى قطرة الزئبق المعلقة HMDE، بوجود الكاشف (100nM) من PAR في وسط من CH_3COONH_4&CH_3COOH (0.005M)، عند pH= 6.0، وكمون التراكم -1.10V، وزمن التراكم 120sec، عند درجة الحرارة 45^{o}C وسعة النبضة 100 mV.

1–182nM ، 2-364nM، 3- 909nM، 4-1091nM، 5-1455nM ،6-1818nM



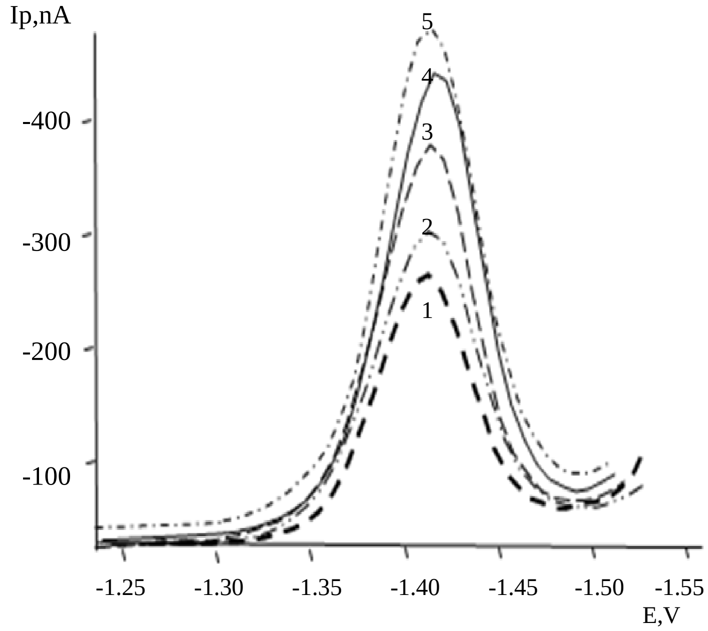
الشكل رقم (40)

المنحنيات العيارية للكروم الثلاثي في وسط واقي خلي عند pH=6.0 باستخدام المسرى HMDE بوجود الكاشف PAR بتركيز 100 nM، وكمون التراكم-1.10V ودرجة الحرارة 45^oC وزمن التراكم 120 Secوسعة النبضة 100 mV.

الجدول رقم(4)

تحديد الكروم الثلاثي في وسط CH_3COOH (0.005M) & CH_3COONH_4، عند pH=6.0، بوجود الكاشف PAR (100 nM) على مسرى HMDE ، كمون التراكم E_a = -1.10V، سعة النبضة 100 mV، زمن التراكم 120 Sec ودرجة الحرارة 45^oC.

التركيز المأخوذ Cr(III) nM	التركيز المحدد، Cr(III) $\bar{X}$ ،nM	الانحراف المعياري SD، nM	خطأ القياس التحليلي $\frac{SD}{\sqrt{n}}$ ،nM	حد الثقة $\bar{X} \pm \frac{t.SD}{\sqrt{n}}$ ، nM	RSD %
182	183	8.42	3.77	10.45±183	4.6
364	364	13.83	6.19	17.17±364	3.8
546	543	16.29	7.29	20.22±543	3.0
728	732	19.03	8.51	23.63±732	2.6
910	910	19.11	8.55	23.73±910	2.1
1092	1096	19.73	8.82	24.49±1096	1.8
1456	1460	26.28	11.75	32.63±1460	1.8
1818	1815	27.27	12.20	33.86±1815	1.5



الشكل رقم (41)

المنحنيات الاستقطابية النبضية التفاضلية التراكمية الامتزازية لتراكيز مختلفة من الكروم الثلاثي بوجود تركيز ثابت للكروم السداسي 215nM في وسط واقي خلي عند pH=6.0 والكاشف PAR (100 nM) على مسرى HMDE عند كمون التراكم بالإمتزاز ‎-1.10V‏، وزمن التراكم 120 Sec، عند درجة حرارة 45^oC وسعة النبضة 100 mV.

1- 182nM، 2- 227nM، 3-341nM، 4-364nM، 5-454nM .

5-النتائج التحليلية: Analytical Results

5-1-تحديد الكروم السداسي باستخدام الكاشف PAR بالتحليل الاستقطابي النبضي التفاضلي التراكمي الامتزازي

Determination of Cr(VI) by DPAdSV With PAR

اعتماداً على ما سبق فقد اخترنا الشروط المثلى لتحديد الكروم السداسي بطريقة التحليل الاستقطابي النبضي التفاضلي التراكمي الإمتزازي على مسرى HMDE عند كمون قمة تراوح - 1.36V إلى 1.39- وفقاً لما يلي:

1ً - الكهرليت مزيج من CH_3COOH & CH_3COONH_4 بتركيز 0.005M

2ً -كمون التراكم الإمتزازي .E_e= -1.10V

3ً – pH المحلول 6.0±0.2

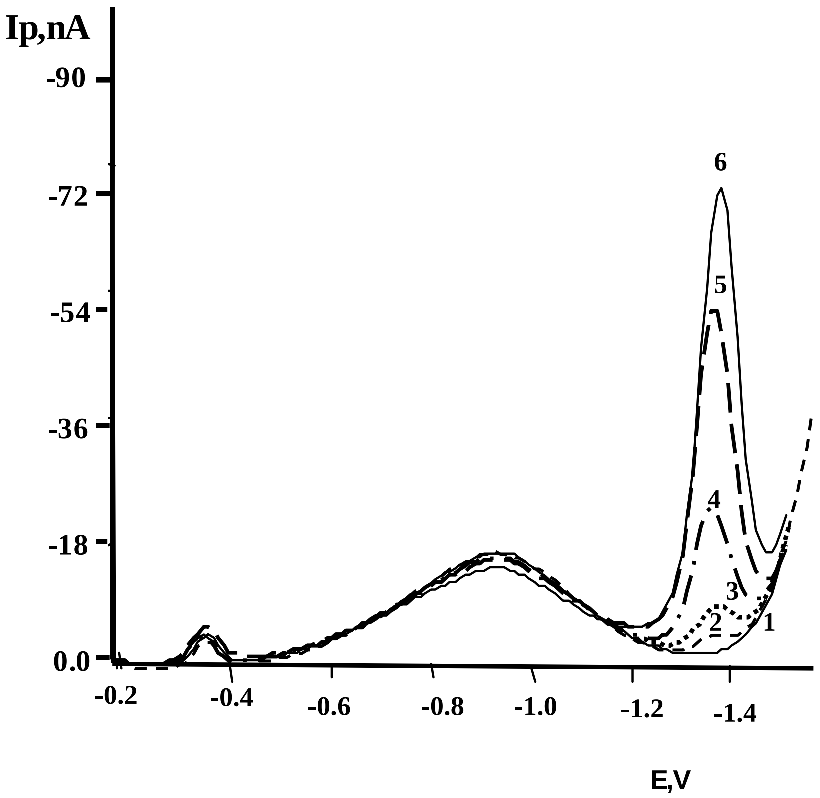
4ً- الكاشف PAR تركيزه 100nM.

5ً–الكروم الثلاثي لا يؤثر في تحديد الكروم السداسي حتى تركيز 180nM.

6ً– سعة النبضة 60 mV ودرجة الحرارة 30^oC وزمن تراكم 60sec من أجل تراكيز للكروم السداسي أكبر أو تساوي 96 nM. وسعة النبضة 60 mV ودرجة الحرارة 30^oC وزمن تراكم 120sec من أجل تراكيز للكروم السداسي أكبر أو تساوي 48.0nM وسعة النبضة 60 mV ودرجة الحرارة 45^oC وزمن تراكم 120sec من أجل تراكيز للكروم السداسي أكبر أو تساوي 1.925 nM وسعة النبضة 100 mV ودرجة الحرارة 45^oC وزمن تراكم 120sec من أجل تراكيز للكروم السداسي أكبر أو تساوي 0.961 nM .

استخدمنا الشروط المثلى المذكورة أعلاه لدراسة تراكيز متعددة من الكروم السداسي تراوحت ما بين 0.96 nM - 480. ووجدنا أن العلاقة ما بين تيار القمة وتركيز الكروم السداسي طردية خطية ضمن مجال للتراكيز من 96.12 nM - 480 من أجل زمن إمتزاز 60 ثانية وضمن مجال للتراكيز من 48.07 nM – 480.7 من أجل زمن إمتزاز 120 ثانية في درجة الحرارة 30^oC، وإن رفع درجة حرارة التفاعل إلى 45^oC زاد من حساسية تحديد Cr(VI) وكان المجال الخطي للتراكيز ما بين 1.925 nM – 480.7، وأصبحت قمة إمتزاز الكروم السداسي وإرجاعه إلى ثلاثي أكثر حدة ووضوحاً، وإن زيادة سعة النبضة إلى 100mV زاد أيضاً من حساسية تحديد Cr(VI) بمقدار 50 مرة وأصبح المجال الخطي للتركيز ما بين 0.961nM - 480.7 ، وأصبحت قمة إمتزاز الكروم السداسي وإرجاعه إلى ثلاثي أكثر تناظراً وحدةً ووضوحاً، كما هو واضح في الأشكال (42-45).

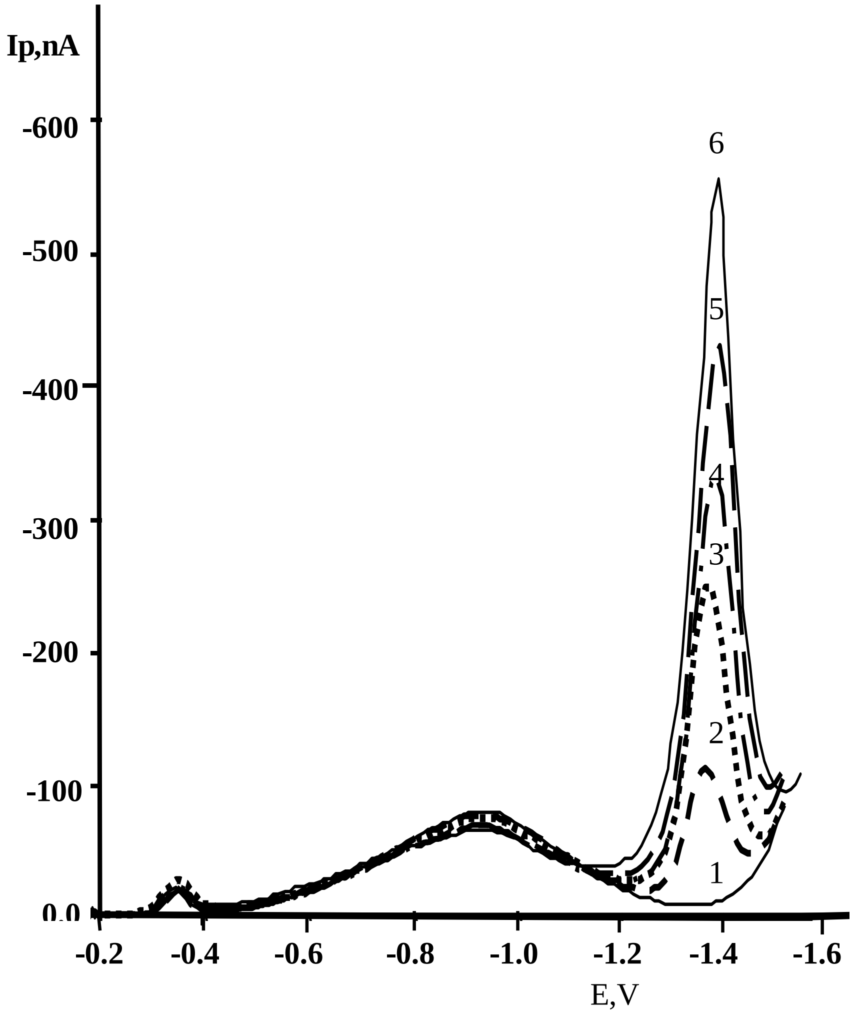
امتازت هذه الطريقة بدقة وحساسية عاليتين لتحديد الكروم السداسي في الوسط المائي عند pH=6.0 ودرجة حرارة $45^{o}C$ وسعة النبضة 100mV وصلت إلى 0.961 nM بانحراف معياري نسبي مئوي RSD % لا يتعدى ٪4.6± وكان حد الكشف 0.640 nM ، كما هو واضح في الجداول (5-8) .



الشكل رقم (42)

المنحنيات الفولط أمبيرومترية الاستقطابية النبضية التفاضلية التراكمي الامتزازي للكروم السداسي في وسط واقي خلي عند pH=6.0 بوجود الكاشف(100 nM) PAR على مسرى HMDE، عند كمون التراكم بالإمتزاز 1.10V-، وزمن التراكم 120 Sec، ودرجة الحرارة $45^{o}C$ وسعة النبضة 100 mV.

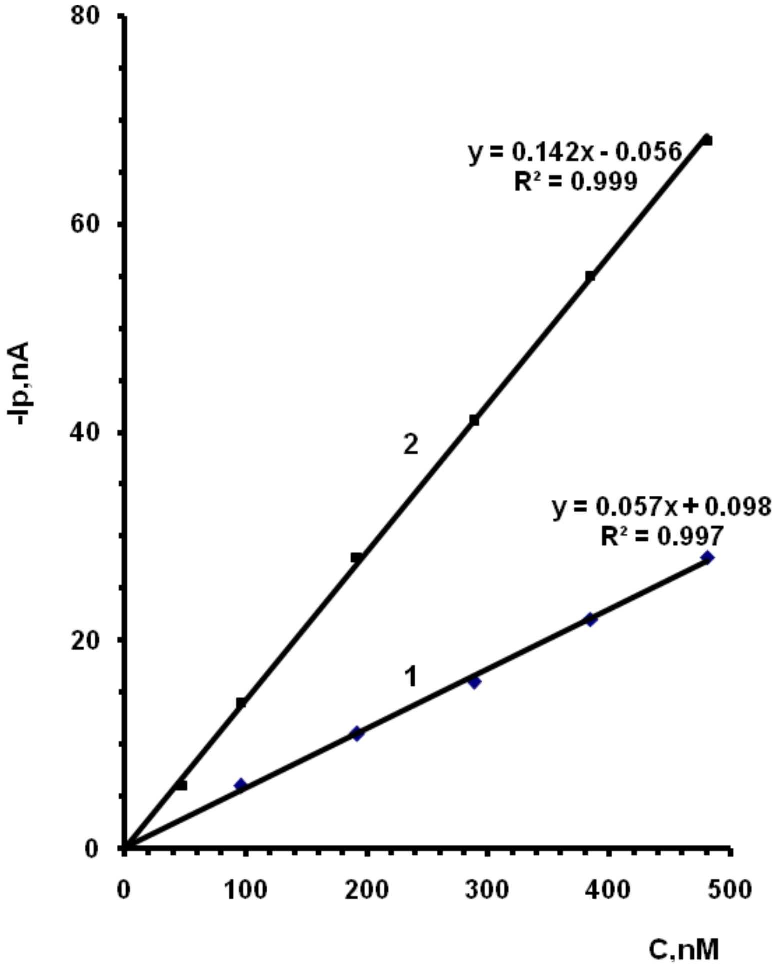
1-الكهرليت ، 2- 1.92nM ، 3- 5.00nM ،4-19.2nM ،5-48.0nM ، 6-65.0nM



الشكل رقم (43)

المنحنيات الفولط أمبيرومترية الاستقطابية النبضية التفاضلية التراكمية الامتزازية للكروم السداسي في وسط واقي خلي عند pH=6.0 ، بوجود الكاشف (100 nM) PAR على مسرى HMDE ، كمون التراكم بالإمتزاز ‎-1.10V‏، وزمن التراكم 120 Sec، ودرجة الحرارة 45°C، وسعة النبضة 100 mV.

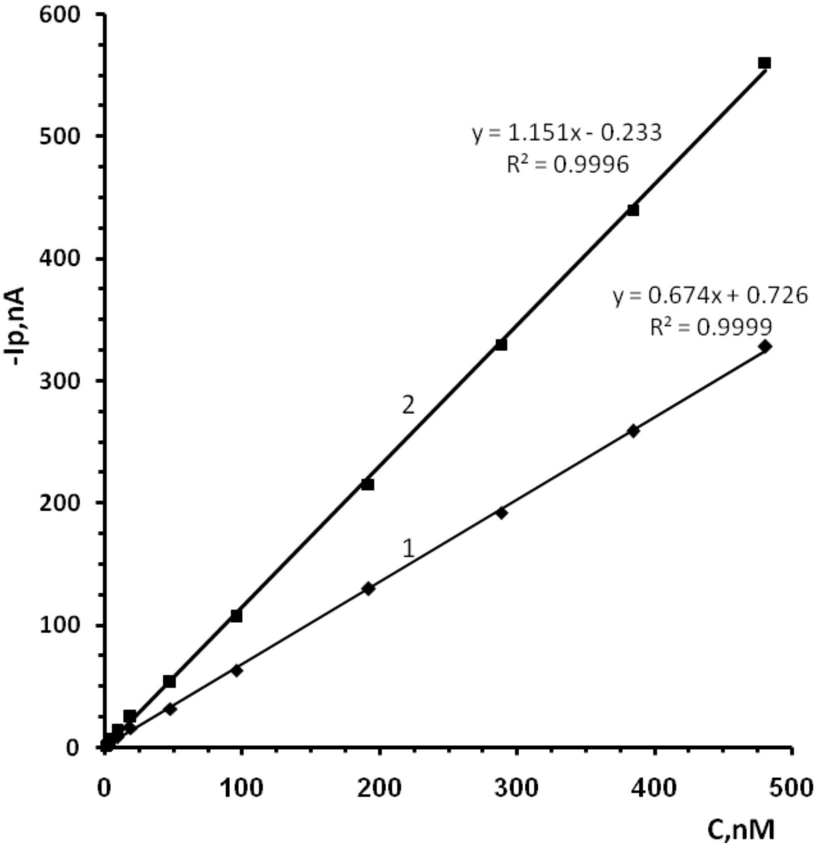
1-الكهرليت ،2-96.15nM، 3- 192nM، 4-290nM ، 5-380nM، 6-480nM.



الشكل رقم(44)

المنحنيات العيارية للكروم السداسي في وسط واقي خلي عند pH=6.0 بوجود الكاشف (100nM) PAR باستخدام التحليل الاستقطابي النبضي التفاضلي التراكمي الامتزازي على مسرى HMDE عند كمون التراكم1.10V- ، وسعة النبضة 60 mV، ودرجة الحرارة $30^{o}C$:

1− زمن التراكم 60 ثانية، 2- زمن التراكم 120 ثانية



الشكل رقم(45)

المنحنيات العيارية للكروم السداسي في وسط واقي خلي عند pH=6.0 بوجود الكاشف (100nM PAR باستخدام التحليل الاستقطابي النبضي التفاضلي التراكمي الامتزازي على مسرى HMDE، كمون التراكم1.10V- ، زمن التراكم 120 Sec، ودرجة الحرارة $45^{o}C$:

1- سعة النبضة 60 mV ، 2- سعة النبضة100 mV.

الجدول رقم(5)

تحديد الكروم السداسي في وسط واقي خلي عند pH=6.0 باستخدام المسرى HMDE، بوجود الكاشف PAR بتركيز 100 nM، وكمون التراكم E_a =-1.10V، وسعة النبضة 60 mV، وزمن التراكم 60 Sec ودرجة الحرارة 30^oC.

التركيز المأخوذ nM	التركيز المحدد، $\bar{x}$ ،nM	الانحراف المعياري SD، nM	خطأ القياس التحليلي $\frac{SD}{\sqrt{n}}$ ،nM	حد الثقة $\frac{t.SD}{\sqrt{n}} \pm \bar{X}$ ، nM	RSD %
96.12	96.00	4.032	1.803	5.006±96.00	4.2
144.23	144.50	5.780	2.585	7.176±144.50	4.0
192.30	193.00	6.948	3.107	8.626±193.0	3.6
240.38	241.10	8.197	3.666	10.177±241.10	3.4
288.50	288.50	9.521	4.258	11.820±288.50	3.3
336.58	338.00	10.140	4.535	12.589±338.00	3.0
384.60	384.00	11.136	4.980	13.825±384.00	2.9
432.68	435.00	11.745	5.253	14.581±435.00	2.7
480.70	481.00	12.506	5.593	15.526±481.00	2.6

الجدول رقم(6)

تحديد الكروم السداسي في وسط واقي خلي عند pH=6.0 باستخدام المسرى HMDE، بوجود الكاشف PAR بتركيز 100 nM،وكمون التراكم E_a = -1.10V، وسعة النبضة 60 mV، وزمن التراكم 120 Sec ودرجة الحرارة 30^oC.

RSD %	حد الثقة $\bar{X} \pm \frac{t.SD}{\sqrt{n}}$ ، nM	خطأ القياس التحليلي $\frac{SD}{\sqrt{n}}$ ،nM	الانحراف المعياري SD، nM	التركيز المحدد، $\bar{x}$ ،nM	التركيز المأخوذ nM
3.8	2.278±48.30	0.821	1.835	48.30	48.07
3.6	3.240±72.50	1.167	2.610	72.50	72.11
3.5	4.181±96.23	1.506	3.368	96.23	96.15
3.1	5.600±145.50	2.017	4.511	145.50	144.23
2.9	6.924±192.3	2.494	5.577	192.30	192.30
2.8	8.412±242.00	3.030	6.776	242.00	240.38
2.6	9.329±289.0	3.360	7.514	289.00	288.50
2.3	10.925±382.60	3.936	8.800	382.60	384.00
2.2	10.504±384.6	3.784	8.461	384.60	384.60
2.0	10.727±432.00	3.864	8.640	432.00	432.68
2.0	11.968±482.0	4.311	9.640	482.00	480.70

الجدول رقم(7)

تحديد Cr(VI) في وسط واقي خلي عند pH=6.0 باستخدام المسرى HMDE، بوجود الكاشفPAR بتركيز 100 nM، وكمون التراكم E_a = -1.10V، وسعة النبضة 60 mV، وزمن التراكم 120 Sec ودرجة الحرارة 45^oC .

RSD %	حد الثقة $\bar{X} \pm \frac{t.SD}{\sqrt{n}}$ ، nM	خطأ القياس التحليلي $\frac{SD}{\sqrt{n}}$ ،nM	الانحراف المعياري SD، nM	التركيز المحدد، $\bar{x}$ ،nM	التركيز المأخوذ nM
5.8	0.140±1.940	0.051	0.1131	1.940	1.925
5.2	0.252±3.910	0.091	0.203	3.910	3.846
4.0	0.238±4.821	0.086	0.192	4.821	4.807
3.8	0.330±7.00	0.119	0.266	7.00	7.11
3.6	0.430±9.60	0.155	0.346	9.60	9.62
3.2	0.761±19.14	0.274	0.613	19.14	19.25
2.8	1.669±48.00	0.601	1.344	48.00	48.07
2.6	3.103±96.10	1.118	2.499	96.10	96.15
2.3	5.491±192.30	1.978	4.423	192.30	192.3
1.8	6.448±288.55	2.323	5.194	288.55	288.46
1.6	7.658±385.50	2.759	6.168	385.50	384.60
1.5	8.965±481.40	3.229	7.221	481.40	480.70

الجدول رقم(8)

تحديد Cr(VI) في وسط واقي خلي عند pH=6.0 باستخدام المسرى HMDE، بوجود الكاشفPAR بتركيز 100 nM، وكمون التراكم E_a = -1.10V، وسعة النبضة 100 mV، وزمن التراكم 120 Sec ودرجة الحرارة 45^oC .

التركيز المأخوذ nM	التركيز المحدد، $\bar{x}$ ،nM	الانحراف المعياري SD، nM	خطأ القياس التحليلي $\frac{SD}{\sqrt{n}}$ ،nM	حد الثقة $\frac{t.SD}{\sqrt{n}} \pm \bar{X}$ ، nM	RSD %
0.961	0.965	0.0444	0.0199	0.0550± 0.965	4.6
1.925	1.925	0.0789	0.0353	0.0980±1.925	4.1
4.807	4.830	0.1932	0.0864	0.2398±4.830	4.0
9.615	9.626	0.3369	0.1507	0.4183±9.626	3.5
19.25	19.25	0.616	0.275	0.765±19.25	3.2
48.07	48.18	1.253	0.560	1.556±48.18	2.6
96.15	96.22	2.213	0.990	2.748±96.22	2.3
192.30	192.30	3.846	1.720	4.775±192.30	2.0
288.50	289.33	5.208	2.329	6.466±289.33	1.8
384.60	384.14	5.378	2.405	6.677±384.14	1.4
480.70	482.21	5.787	2.588	7.185±482.21	1.2

تمكنا لأول مرة من استخدام الكاشف PAR كمادة مازة للكروم السداسي في التحليل الاستقطابي وكانت قمة إمتزاز الكروم السداسي بعد تشكيله معقداً مع الكاشف PAR وإرجاعه إلى ثلاثي أكثر حدةً ووضوحاً وتناظراً في الأوساط المائية عند $pH=6.0\pm.0.2$ باستخدام سعة النبضة 100mV ودرجة حرارة $45^{o}C$.حيث امتازت هذه الطريقة بدقة وحساسية عاليتين لتحديد الكروم السداسي وصلت إلى 0.961 nM بانحراف معياري نسبي RSD لا يتعدى $\pm4.6\%$.

ثم قمنا بمقارنة النتائج التي حصلنا عليها باستخدام الكاشف PAR كمادة مازة للكروم السداسي و الطريقة المرجعية لتحديد الكروم السداسي بالتحليل الاستقطابي النبضي التفاضلي التراكمي الامتزازي على مسرى قطرة الزئبق المعلقة HMDE وذلك باستخدام الشروط المرجعية المثلى التالية:

تركيز الالكتروليت: 0.625mol/L من $NaNO_3$

و 0.025mol/L من CH_3COONH_4

و 0.0125mol/L من DTPA

وتم ضبط pH إلى 6.2 بواسطة NaOH

زمن الترسيب : 120 ثانية

كمون الترسيب: 1.0- فولط

مجال المسح الكموني من 1.0V- إلى 1.4V-

سعة النبضة 50mV

سرعة المسح 33.33mV/sec

درجة الحرارة 30° مئوية

فظهرت قمة إرجاع للكروم السداسي عند كمون 1.4V- ووجدنا أن تابعية تيار القمة (I_p) لتركيز الكروم السداسي (المنحني العياري) هي تابعية طردية خطية أي أن العلاقة التالية ($I_p=F(C_{Cr(VI)})$) هي علاقة طردية خطية ضمن مجال للتراكيز بين 1.923nM حتى 300.7nM وأصغر تركيز تم تحديده 4.81nM بانحراف عياري نسبي لا يتعدى 4.8% وكان حد الكشف 0.961nM .

ثم رسمنا المنحنيات الاستقطابية النبضية الامتزازية باستخدام الكاشف DTPA وذلك بتطبيق شروط التحليل المقترحة من قبلنا لدى استخدام الكاشف PAR وهي :

تركيز الالكتروليت: 0.625mol/L من $NaNO_3$

و 0.025mol/L من CH_3COONH_4

و 0.0125mol/L من DTPA

وتم ضبط pH إلى 6.2 بواسطة NaOH

زمن الترسيب : 120 ثانية

كمون الترسيب: 1.1- فولط

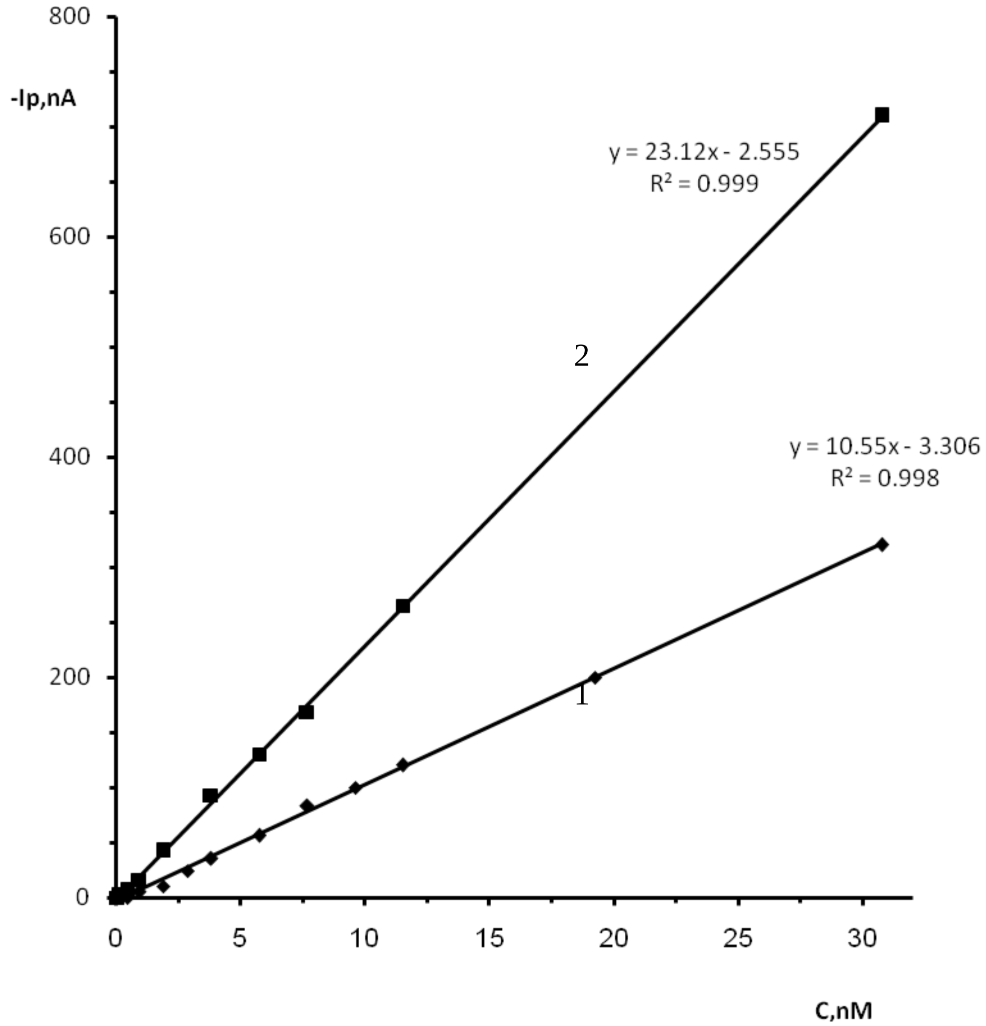
مجال المسح الكموني من 1.0V- إلى 1.6V-

سعة النبضة 100mV

سرعة المسح 24.8%

درجة الحرارة 45° مئوية.

فكان كمون نصف الموجة 1.248V- ؛ ووجدنا أن تابعية تيار القمة (I_p) لتركيز الكروم السداسي (المنحني العياري) هي تابعية طردية خطية أي أن العلاقة التالية ($I_p=F(C_{Cr(VI)})$ هي علاقة طردية خطية ضمن مجال للتراكيز بين 0.192nM إلى 30.00nM واصغر تركيز تم تحديده هو 0.481nM بانحراف عياري نسبي لا يتعدى 5.2% ، وكان حد الكشف 0.1923nM ، انظر الشكل رقم(46) و الجدولين (9-10).



الشكل رقم(46)

المنحنيات العيارية للكروم السداسي بالتحليل الاستقطابي النبضي التفاضلي التراكمي الامتزازي باستخدام مسرى HMDE وبوجود كهرليت من: 0.625mol/L من $NaNO_3$ + 0.025mol/L من CH_3COONH_4 + 0.0125mol/L من DTPA ،عند pH = 6.2، كمون ترسيب -1.0V ،سرعة مسح الكمون $33.3mVS^{-1}$ ، وزمن التراكم 120 Sec .

1- سعة النبضة 50 mV ودرجة حرارة 30^oC ، 2- سعة النبضة100 mV ودرجة الحرارة 45^oC.

الجدول رقم(9)

تحديد (Cr(VI في وسط واقي خلي عند pH=6.2 باستخدام المسرى HMDE، بوجود كهرليت من 0.625mol/L من $NaNO_3$ + 0.025mol/L من CH_3COONH_4+ 0.0125mol/L من DTPA،وكمون التراكم E_a = -1.0V، وسعة النبضة 50 mV، وزمن التراكم 120 Sec ودرجة الحرارة 30^oC .

RSD %	حد الثقة $\frac{t.SD}{\sqrt{n}} \pm \overline{X}$ ، nM	خطأ القياس التحليلي $\frac{SD}{\sqrt{n}}$ ،nM	الانحراف المعياري SD، nM	التركيز المحدد، $\overline{x}$ ،nM	التركيز المأخوذ nM
6.8	0.0878± 1.040	0.0316	0.0707	1.040	0.961
5.6	0.1320±1.900	0.0476	0.1064	1.900	1.925
4.8	0.2871±4.818	0.1034	0.2313	4.818	4.807
4.2	0.5011±9.610	0.1805	0.4036	9.610	9.615
3.7	0.885±19.25	0.319	0.713	19.25	19.25
3.2	1.916±48.21	0.690	1.543	48.21	48.07
2.8	3.342±96.15	1.204	2.692	96.15	96.15
2.4	5.721±192.00	2.060	4.608	192.00	192.30
2.2	7.871±288.20	2.835	6.340	288.20	288.50
2.2	8.373±306.56	3.016	6.744	306.56	307.75

الجدول رقم(10)

تحديد Cr(VI) في وسط واقي خلي عند pH=6.2 باستخدام المسرى HMDE، بوجود كهرليت من 0.625mol/L من $NaNO_3$ + 0.025mol/L من CH_3COONH_4 + 0.0125mol/L من DTPA، وكمون التراكم E_a = -1.1V، وسعة النبضة 50 mV، وزمن التراكم 120 Sec ودرجة الحرارة 45^oC .

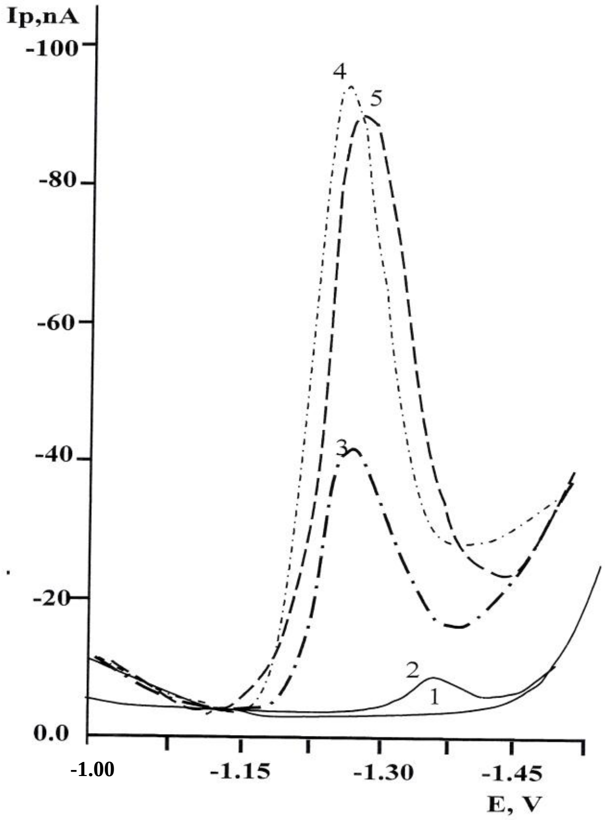
التركيز المأخوذ nM	التركيز المحدد، $\bar{x}$ ،nM	الانحراف المعياري SD، nM	خطأ القياس التحليلي $\frac{SD}{\sqrt{n}}$ ،nM	حد الثقة $\frac{t.SD}{\sqrt{n}} \pm \bar{X}$ ، nM	RSD %
0.195	0.188	0.0109	0.0049	0.0135± 0.188	5.8
0.481	0.478	0.0249	0.0113	0.0309± 0.478	5.2
0.961	0.961	0.0432	0.0193	0.0536± 0.961	4.5
1.925	1.920	0.0768	0.0343	0.0953±1.920	4.0
4.807	4.785	0.1723	0.0771	0.2139±4.785	3.6
9.615	9.620	0.3078	0.1377	0.3823±9.620	3.2
19.25	19.32	0.541	0.2419	0.6717±19.32	2.8
48.07	48.22	1.206	0.5394	1.4972±48.22	2.5
96.15	96.20	2.309	1.0326	2.8664±96.20	2.4
192.30	192.0	4.423	1.9781	5.4912±192.0	2.3
288.50	288.35	5.767	2.5792	7.1598±288.35	2.0
307.75	308.80	5.558	2.4857	6.9003±308.80	1.8

2-5- تحديد الكروم السداسي باستخدام مزيج من الكاشفين DTPA و PAR

Effect of DTPA and PAR for determination of Cr(VI)

درسنا تأثير مزيج من الكاشفين PAR و DTPA في تحديد الكروم السداسي بالطريقة الاستقطابية النبضية التراكمية الامتزازية على مسرى قطرة الزئبق المعلقة HMDE باستخدام كهرليت يحتوي على 0.625mol/L من $NaNO_3$ + 0.025mol/L من CH_3COONH_4+ 0.0125mol/L من DTPA وعند pH= 6.2 بوجود PAR تركيزه 100nM، فوجدنا أنه لدى استخدام مزيج الكاشفين PAR و DTPA أدى إلى زيادة حساسية تحديد الكروم السداسي. حيث يتم تشكيل معقد ما بين الكروم السداسي والكاشف PAR بعد مرور7 دقائق على عملية المزج ، ثم يوضع المزيج الحاوي على المعقد المتشكل في وعاء التحليل ويتم امتزاز المعقد Cr(VI)-PAR على مسرى قطرة الزئبق المعلقة بتطبيق كمون تراكم 1.1V-، ويتراكم أيضاً الكاشف DTPA والذي يرتبط بدوره مع الكروم الثلاثي الناتج عن الإرجاع الكهركيميائي للكروم السداسي في المعقد الممتز مما يؤدي إلى زيادة حساسية تحديد الكروم السداسي. كما في الشكل رقم (47). نلاحظ من هذا الشكل أن قمة إرجاع معقد الكروم السداسي مع الكاشف PAR كانت صغيرة وحادة ومتناظرة، بينما كانت هذه القمة عريضة وغير متناظرة باستخدام الكاشف DTPA، وإن تيار القمة يزداد بوجود الكاشف DTPA عن PAR عند درجة حرارة 45°C ويزداد بشكل أكبر لدى استخدام مزيج من الكاشفين DTPA وPAR، وكان كمون القمة باستخدام الكاشف PAR عند 1.36V- وكان كمون القمة باستخدام الكاشف DTPA عند1.218V-، ولكن بوجود الكاشفين DTPA وPAR أصبح كمون القمة 1.228V-، وازدادت حدة وتناظر القمة وحساسية تحديد الكروم السداسي.

رسمنا المنحنيات العيارية لتحديد للكروم السداسي عند استخدام مزيج من الكاشفين PAR و DTPA. ووجدنا أن هذه المنحنيات تحقق علاقة طردية خطية ضمن مجال للتركيز من 6.00 – 0.0288nM وكان اصغر تركيز تم تحديده هو 0.0481nM بانحراف عياري نسبي لا يتعدى 4.5%، تمكنا لأول مرة من زيادة حساسية تحديد الكروم السداسي عند استخدام مزيج الكاشفين حوالي33 مرة عما هو متوفر في المراجع [43-46]، كما هو واضح في الشكل رقم (48) والجدول(11).



الشكل رقم(47)

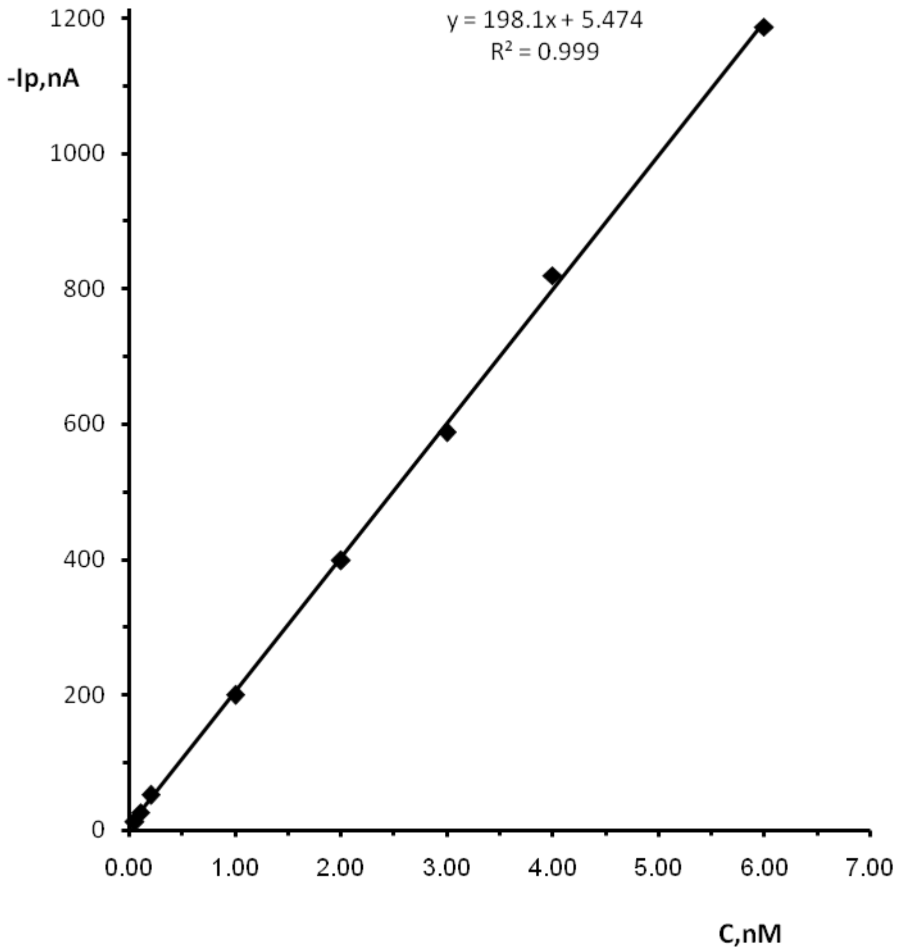
المنحنيات الاستقطابية النبضية التفاضلية التراكمية الامتزازية للكروم السداسي على مسرى HMDE وكمون تراكم‎-1.10V‎ وزمن تراكم Sec 120 وسعة نبضة‎100 mV‎ و(5,4,2,1) عند درجة حرارة 45^oC و(3) عند درجة حرارة 30^oC:

1- 0.625mol/L من$NaNO_3$ + 0.025mol/L من CH_3COONH_4 وعند pH= 6.2،

2- 1+100nM من PAR+CrO_3 4nM،

(4-3)- 1+0.0125mol/L من DTPA + CrO_3 4nM ،

5- 1+100nM من PAR +0.0125mol/L من DTPA + CrO_3 0.4nM .



الشكل رقم(48)

المنحنيات العيارية للكروم السداسي بالتحليل الاستقطابي النبضي التفاضلي التراكمي الامتزازي باستخدام مسرى HMDE وبوجود كهرليت من0.625mol/L من$NaNO_3$ + 0.025mol/L من CH_3COONH_4 + 0.0125mol/L من DTPA وعند pH= 6.2 بوجود 100nM من PAR وكمون تراكم-1.10V وزمن تراكم 120 Sec ودرجة حرارة 45^oC وسعة نبضة100 mV.

الجدول رقم(11)

تحديد (Cr(VI في وسط واقي خلي عند pH=6.2 باستخدام مسرى HMDE، بوجود كهرليت من0.625mol/L من $NaNO_3$ + 0.025mol/L من CH_3COONH_4 + 0.0125mol/L من DTPA، بوجود PAR تركيزه 100nM عند كمون التراكم E_a = -1.1V، زمن التراكم 120 ثانية، سعة النبضة 100mV، ودرجة الحرارة 45^oC .

RSD %	حد الثقة $\bar{X} \pm \frac{t.SD}{\sqrt{n}}$، nM	خطأ القياس التحليلي $\frac{SD}{\sqrt{n}}$، nM	الانحراف المعياري SD، nM	التركيز المحدد، $\bar{x}$، nM	التركيز المأخوذ nM
5.4	0.00201± 0.0300	0.00073	0.00162	0.0300	0.0288
4.5	0.00269± 0.0485	0.00097	0.00218	0.0485	0.0481
4.2	0.00495± 0.0950	0.00178	0.00399	0.0950	0.0961
3.8	0.0092± 0.194	0.0034	0.0074	0.194	0.195
3.4	0.0204± 0.481	0.0073	0.0164	0.481	0.481
3.0	0.0359± 0.964	0.0129	0.0289	0.964	0.961
2.8	0.0668±1.920	0.0241	0.0538	1.920	1.925
2.5	0.0888±2.860	0.0320	0.0715	2.860	2.884
2.3	0.1096±3.840	0.0395	0.0883	3.840	3.846
2.0	0.1188±4.785	0.0428	0.0957	4.785	4.807
1.8	0.1336±5.980	0.0481	0.1076	5.980	6.000
2.5	0.2380±7.668	0.0857	0.1917	7.668	7.692

6- التطبيق العملي APPLICATION

تتراكم بعض المعادن بشكل انتقائي في الخضراوات و النباتات ومنها الكروم،حيث يعد من المعادن شديدة السمية على النباتات لما يسببه من تثبيط لآلية التخمير وتخريب الجدار الخلوي، فعند تركيز 1mg/L يبدأ تأثيره المؤذي على النباتات والخضراوات فيسبب عند تركيز 10mg/L فقدان اللون في حين يؤدي إلى توقف نمو النبات عند تركيز 15-50mg/L [86]. وحُدد في دراسة أخرى تركيز الكروم و النيكل و الكوبالت في 250 عينة من الخضراوات والفواكه الطازجة والمجمدة فكان مجال تركيز الكوبالت من0.01-0.15 parts/million والكروم من 0.01-2.64 parts/million والنيكل من 0.01-1.35 parts/million وكان التركيز الوسطي للعينات الطازجة هو Co;0.02 Cr;0.15 Ni;0.17 parts/million وكان التركيز الوسطي للعينات المجمدة هو Co, 0.03; Cr, 0.23; Ni, 0.29 parts/million فكان التركيز الوسطي للعينات المعلبة هو Co, 0.02; Cr, 0.39; Ni, 0.28 parts/million [87] .

ومن جهة أخرى، أجري في العام 1991 دراسة على العلاقة بين التعرض الإجمالي للكروم و الوفاة الناتجة عن سرطان الرئة، حيث بينت أن أكثر من 50% من العمال الذين توفوا بسبب سرطان الرئة كانوا قد تعرضوا لحوالي ($1\text{-}8mg/m^3$) سنويا من الهواء الملوث بالكروم الكلي [88].

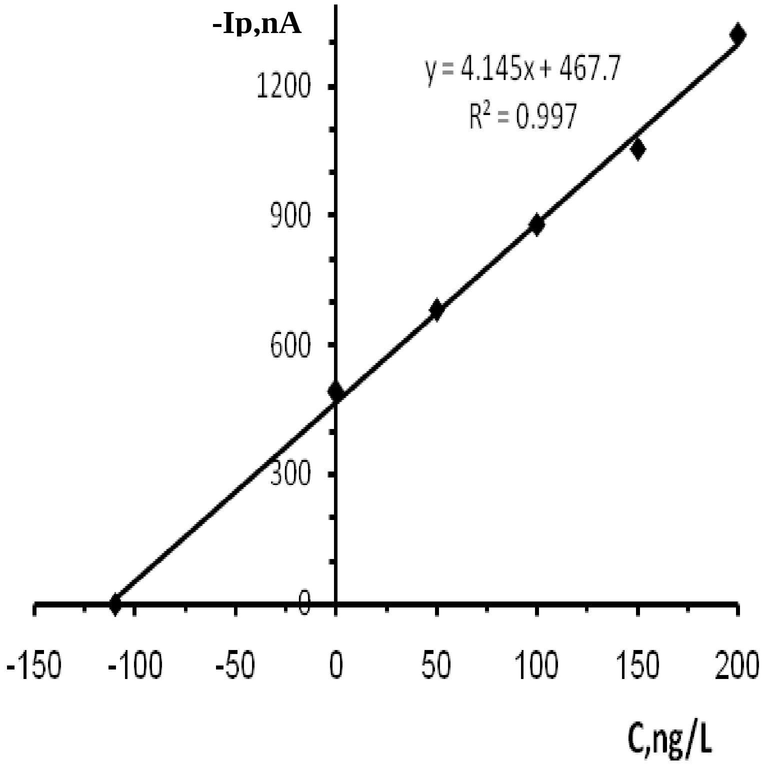
أ– تهضيم العينات: Digestion Samples

يؤُخذ 15g من الفجل المجفف أو15g من القرنبيط المجفف أو10g من الملفوف المجفف، كما يُؤخذ 5g من الفجل المجفف أو5g من القرنبيط المجفف أو 5g من الملفوف المجفف ويُضاف إلى كل منها (0.3ml) كروم سداسي ذو تركيز 1mg/L، ثم ترمد العينات بتطبيق درجات حرارة متزايدة بدءاً من الدرجة 250°C إلى 550°C وتبقى ثابتة عند الدرجة 550°C حتى تتحول العينة إلى رماد ابيض ، ثم تبرد ويذاب الرماد) بـ 1 مل بمحلول حمض آزوت (1:1) وكررت هذه العملية مرتين بعد نقل المحلول في كل مرة إلى دورق حجمي سعة 100 مل ثم غسلت الجفنة بالماء المقطر ونقلت الغسالة إلى الدورق الحجمي ثم الإكمال حتى الإشارة بالماء المقطر وخض المحلول جيداً. ثم رشح جزء من المحلول على ورق ترشيح ذو مسامية 0.33mM واخذ منها 10ml وعدل بواسطة هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 1M حتى pH=7 ثم

مدد إلى دورق عياري سعة 100ml ، ثم رشح جزء من المحلول بفلتر ذو مسامية 0.45µM، ثم اخذ 0.1ml من تلك الرشاحة المعالجة لعينات الفجل والقرنبيط بينما اخذ 0.2ml من الرشاحة المعالجة لعينة الملفوف وأضيف إليها 2.5ml من محلول يحتوي على(CH_3COONH_4 0.1M و DTPA 0.05M و $NaNO_3$ 2.5M) و 0.5ml من كاشف PAR 2×10^{-6} M ،وتُمم الحجم إلى 10ml بالماء المقطر، وحُددت كمية الكروم في كل العينات السابقة بطريقة الإضافات العيارية.

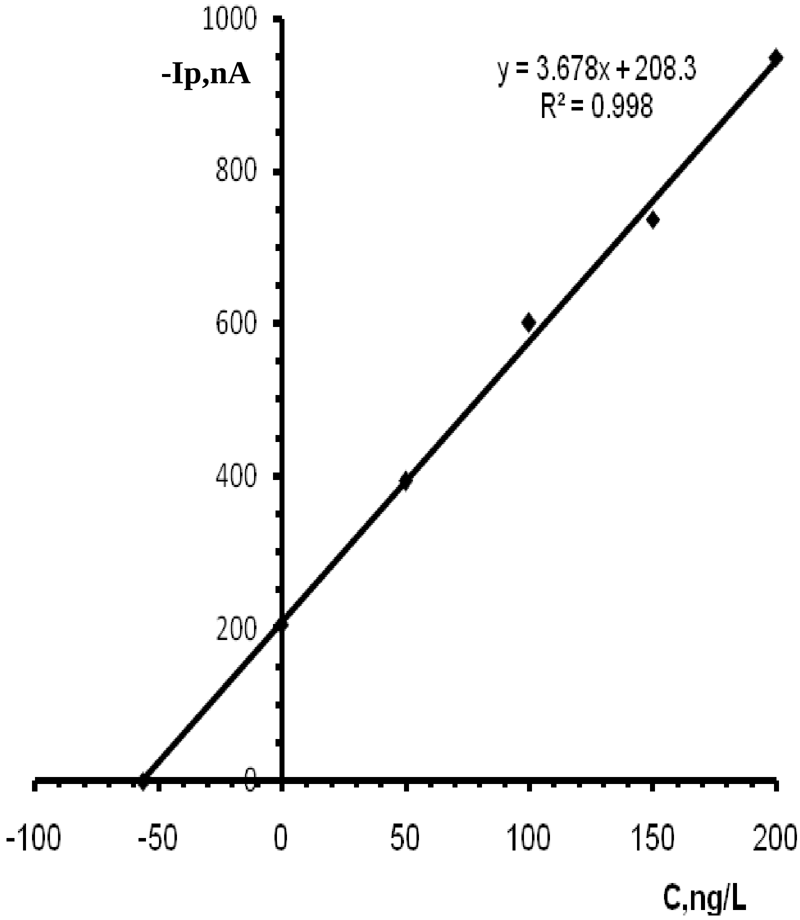
ب–تحديد الكروم Determination of Cr

طورنا طريقة تحليلية سهلة وسريعة لتحديد الكروم السداسي باستخدام التحليل الاستقطابي النبضي التفاضلي التراكمي الامتزازي مع سعة موجبة وثابتة للنبضات على مسرى قطرة الزئبق المعلقة HMDE في وسط من خلات الامونيوم 0.025M ونترات الصوديوم 0.025M وعند pH6.2 وبوجود الكاشف DTPA ذو تركيز 0.0125M والكاشف PAR ذو تركيز 10^{-6}M وعند الشروط المثلى التالية: كمون الترسيب التراكمي -1.1V وزمن تراكم 120 ثانية عند درجة حرارة 45° مئوية وسعة النبضة 100mV ومجال المسح الكموني من -1.0V إلى -1.6V وسرعة مسح 24.8mV/sec ، لتحديد الكروم في بعض الخضار (فجل وملفوف وقرنبيط) وذلك بعد تجفيف العينة وترميدها وتحديدها بطريقة الإضافات العيارية ثم قارنا النتائج التي حصلنا عليها بالتحليل بطيف الامتصاص الذري باستخدام فرن الغرافيت GF-AAS. ونبين على سبيل المثال في الشكلين (50,49) منحنيات الإضافات العيارية لتحديد الكروم السداسي في عينات من الملفوف معالجة بدون إضافة كروم سداسي وعينات من الملفوف معالجة مع إضافة كروم سداسي حيث (أضيف 0.3ml من الكروم السداسي ذو تركيز 1mg/L على العينات قبل الترميد). كما نبين في الجدوال (13-15) نتائج التحديد الكمي للكروم السداسي في عينات من الفجل والقرنبيط والملفوف .



الشكل رقم (49)

منحني طريقة الإضافات العيارية لتحديد الكروم السداسي في عينات من الملفوف المجفف، حيث أن الكمية المأخوذة 10g(عينة جافة) والحجم المأخوذ منها 0.2ml وأضيف إليها 2.5ml من الكهرليت: 2.5mol/L من $NaNO_3$ + 0.1mol/L من CH_3COONH_4 + 0.05mol/L من DTPA وعند pH= 6.2 بوجود 0.1ml من PAR تركيزه $10^{-5}M$.



الشكل رقم (50)

منحني طريقة الإضافات العيارية لتحديد الكروم السداسي في عينات من الملفوف المهضمة، (حيث إن الكمية المأخوذة 5g (عينة جافة) مع إضافة 0.3ml من الكروم السداسي ذو تركيز 1mg/L على العينات قبل الترميد) والحجم المأخوذ منها 0.1 ml وأضيف إليها كهرليت 2.5ml من 2.5mol/L من $NaNO_3$ + 0.1mol/L من CH_3COONH_4 + 0.05mol/L من DTPA وعند pH= 6.2 و بوجود 0.1ml من PAR تركيزه 10^{-5}M ، وأكمل الحجم إلى 10ml بالماء المقطر.

الجدول رقم (12)

تحديد كمية الكروم في عينات من الملفوف باستخدام التحليل الاستقطابي النبضي التفاضلي التراكمي الامتزازي على مسرى قطرة الزئبق المعلقة وباستخدام طيف الامتصاص الذري بفرن الغرافيت.

رقم العينة	التحليل الفولط امبيرومتري الامتزازي التراكمي			التحليل بطيف الامتصاص الذري بفرن الغرافيت		
	رقم التجربة	كمية الكروم المحددة ppm	RSD%	رقم التجربة	كمية الكروم المحددة ppm	RSD%
1	1	0.60	2.2	1	0.68	3.8
	2	0.54		2	0.63	
	3	0.58		3	0.65	
	4	0.52		4	0.58	
	5	0.51		5	0.60	
	المتوسط	**0.550**		المتوسط	**0.628**	
2	1	0.52	2.6	1	0.56	3.3
	2	0.49		2	0.54	
	3	0.50		3	0.56	
	4	0.45		4	0.50	
	5	0.44		5	0.54	
	المتوسط	**0.480**		المتوسط	**0.540**	

الجدول رقم (13)

تحديد كمية الكروم في عينات من القرنبيط باستخدام التحليل الاستقطابي النبضي التفاضلي التراكمي الامتزازي على مسرى قطرة الزئبق المعلقة وباستخدام طيف الامتصاص الذري بفرن الغرافيت.

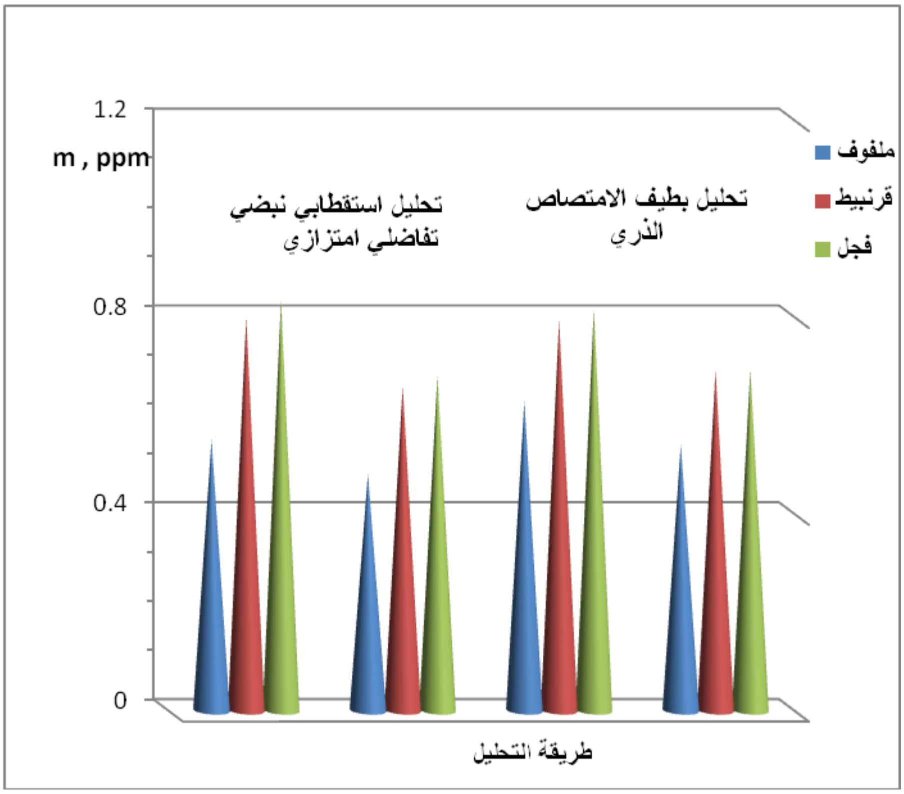
رقم العينة	التحليل الفولط امبيرومتري الامتزازي التراكمي			**التحليل بطيف الامتصاص الذري بفرن الغرافيت**		
	رقم التجربة	**كمية الكروم المحددة ppm**	**RSD%**	**رقم التجربة**	**كمية الكروم المحددة ppm**	**RSD%**
1	1	0.75	1.8	1	0.76	3.2
	2	0.80		2	0.74	
	3	0.85		3	0.83	
	4	0.82		4	0.85	
	5	0.78		5	0.79	
	المتوسط	**0.800**		المتوسط	**0.794**	
2	1	0.65	2.4	1	0.67	2.8
	2	0.68		2	0.65	
	3	0.63		3	0.69	
	4	0.70		4	0.72	
	5	0.64		5	0.73	
	المتوسط	**0.660**		المتوسط	**0.692**	

الجدول رقم (14)

تحديد كمية الكروم في عينات من الفجل باستخدام التحليل الاستقطابي النبضي التفاضلي التراكمي الامتزازي على مسرى قطرة الزئبق المعلقة وباستخدام طيف الامتصاص الذري بفرن الغرافيت.

رقم العينة	التحليل الفولط امبيرومتري الامتزازي التراكمي			**التحليل بطيف الامتصاص الذري بفرن الغرافيت**		
	رقم التجربة	**كمية الكروم المحددة ppm**	**RSD%**	**رقم التجربة**	**كمية الكروم المحددة ppm**	**RSD%**
1	1	0.81	2.0	1	0.79	2.7
	2	0.82		2	0.80	
	3	0.83		3	0.86	
	4	0.87		4	0.83	
	5	0.84		5	0.80	
	المتوسط	**0.834**		المتوسط	**0.816**	
2	1	0.63	2.5	1	0.67	3.0
	2	0.74		2	0.72	
	3	0.66		3	0.69	
	4	0.72		4	0.71	
	5	0.65		5	0.68	
	المتوسط	**0.680**		المتوسط	**0.694**	

لقد أوضحت هذه الدراسة التي أجريناها على بعض المواد الغذائية وفق الطريقة المطورة من قبلنا أن جميعها تحتوي على الكروم بنسب متفاوتة تقع ضمن المجال المسموح به وفق المواصفات القياسية السورية ، انظر الشكل رقم**(51).**



الشكل رقم(51)

مخطط إحصائي يوضح كمية الكروم المحددة في نموذجين من عينات عشوائية من الخضار (فجل وقرنبيط وملفوف) .

7-الاستنتاجات1 – Conclusion

1- درسنا تأثير التحليل الفولط أمبيرومتري النبضي التفاضلي التراكمي الامتزازي مع سعة سالبة وثابتة للنبضات (DPAdSVNP)، ومع سعة موجبة وثابتة لها (DPAdSVPP)، لتحديد الكروم السداسي في وسط من CH_3COONH_4 & CH_3COOH (0.0025M)، وباستخدام الكاشف PAR تركيزه (100nM)، لاحظنا ظهور قمة تدل على إرجاع الكروم السداسي وامتزازه على مسرى قطرة الزئبق المعلقة HMDE عند كمون يتراوح ما بين 1.36mV- إلى 1.39mV- وإن هذه القمة تكون أكثر حدةً وتناظراً باستخدام الطريقة **(AdSVPP).**

2– درسنا تأثير نوع الكهرليت وتركيزه في كل من كمون القمة (E_p) وتيار القمة (I_p) لإمتزاز الكروم السداسي وإرجاعه على مسرى قطرة الزئبق المعلقة HMDE باستخدام كهرليتات متنوعة. ووجدنا أن تيار هذه القمة وحدتها وتناظرها يتأثر بنوع الكهرليت وتركيزه وتكون أفضل ما يمكن عند استخدام الكهرليت CH_3COONH_4&CH_3COOH 0.0025M باستخدام الكاشف PAR تركيزه 100nM.

3– درسنا تأثير pH المحلول في كل من كمون القمة (E_p) وتيار القمة (I_p) لإمتزاز الكروم السداسي وإرجاعه على مسرى قطرة الزئبق المعلقة HMDE باستخدام كهرليتات متنوعة ضمن مجال pH من 4.5 إلى 6.5. ووجدنا أن مجال pH يكون مفضلاً ما بين 5.8 إلى 6.25 من حيث تيار القمة، ومن حيث تناظر القمة وثبات كمونها واخترنا قيمة pH= 6.0 لأنها تعطي أفضل النتائج.

4 - درسنا أيضاً تأثير كمون التراكم الإمتزازي (E_a) وزمن التراكم الامتزازي τ_a ودرجة الحرارة في كل من كمون القمة (E_p) وفي تيار القمة (I_p) لإدمصاص الكروم السداسي وإرجاعه على مسرى قطرة الزئبق المعلقة HMDE في واقي من خلات الأمونيوم عند pH= 6.0، ولاحظنا أن كمون التراكم الامتزازي المفضل هو 1.10V-، وأن زمن التراكم الإمتزازي الأمثل 120sec، ودرجة الحرارة 45^oC لأنها الأفضل من حيث ثبات كمون القمة وتيار القمة.

5 - درسنا تحديد الكروم الثلاثي بنفس شروط تحديد الكروم السداسي في تيار القمة (I_p) لإدمصاص الكروم الثلاثي على مسرى قطرة الزئبق المعلقة HMDE من خلات الأمونيوم عند pH= 6.0 ودرجة حرارة 45^oC و كمون التراكم الامتزازي 1.10V- وزمن التراكم الإمتزازي 120sec، ووجدنا أن قمة امتزاز الكروم الثلاثي تظهر عند نفس كمون قمة امتزاز وإرجاع الكروم السداسي وتناسب تيار هذه القمة طرداً خطياً مع تركيز الكروم الثلاثي ضمن مجال للتراكيز من 1818-182 nM. وأن أصغر تركيز أمكن تحديده هو 182nM بانحراف عياري نسبي لا يتعدى ±3.7%.

6- حددنا الكروم السداسي بوجود الكروم الثلاثي ولم نلاحظ أي تأثير يذكر له عندما يكون تركيزه أصغر من 180nM، مما مكن من تحديد الكروم السداسي بوجود الكروم الثلاثي عندما يكون تركيزه أصغر من 180nM.

7 - تمكنا لأول مرة من استخدام الكاشف PAR كمادة مازة للكروم السداسي في التحليل الاستقطابي وكانت قمة امتزاز الكروم السداسي بعد تشكيله معقداً مع الكاشفPAR وإرجاعه إلى ثلاثي أكثر حدة ووضوحاً وتناظرا في الأوساط المائية باستخدام واقي من خلات الأمونيوم عند pH=6.0 باستخدام سعة النبضة 100mV ودرجة حرارة $45^{o}C$. امتازت هذه الطريقة بدقة وحساسية عاليتين لتحديد الكروم السداسي وصلت إلى$0.961\times10^{-9}M$ بانحراف معياري نسبي RSD لا يتعدى 4.6% ±.

8 - حددنا الكروم السداسي باستخدام الكاشف DTPA وبوجود كهرليت يحتوي 0.625mol/L من $NaNO_3$ + 0.025mol/L من CH_3COONH_4 + 0.0125mol/L من DTPA عند pH= 6.2 وباستخدام الشروط المطورة من قبلنا؛ وكانت العلاقة طردية خطية ضمن مجال للتركيز من 0.195nM - 300.00 واصغر تركيز تم تحديده هو 0.481nM بانحراف معياري نسبي لايتعدى ±5.2% .

9 - تمكنا من زيادة حساسية تحديد الكروم السداسي بحوالي 33 مرة عن الطرائق المرجعية باستخدامنا كهرليت يحتوي على 0.625mol/L من $NaNO_3$ + 0.025mol/L من CH_3COONH_4+0.0125mol/L من DTPA عند pH=6.2 وبوجود PAR تركيزه 100nM وكانت العلاقة طردية خطية ضمن مجال للتراكيز من0.0288nM– 6.00 واصغر تركيز تم تحديده هو 0.0481nM بانحراف معياري نسبي لا يتعدى ±4.5% .

10- استخدمنا الطريقة التي طورناها لتحديد كمية الكروم السداسي في بعض الخضار بعد معالجة العينات بالتهضيم الجاف وذلك باستخدام طريقة الإضافات العيارية. ولاحظنا أن العينات تحتوي على كميات من الكروم مابين 0.68-0.833 ملغ/كغ في الفجل ومابين 0.66-0.80 ملغ/كغ في القرنبيط وما بين 0.48-0.55 ملغ/كغ في الملفوف وكانت كافة النتائج تقع ضمن المجال المسموح به وفق المواصفات القياسية السورية .

المراجع العلمية

References

1- MARCZENKO Z., BALCERZAK M., 1998- **Separation , Preconcentration and Spectro photometry in Inorganic Analysis**, Elsevier.

2- SANTONEN T., ZITTING A., RIIHIMÄKI V., HELSINKI, FINLAND; PAUL D. Howe, Centre for Ecology and Hydrology, Monks Wood, Huntingdon, Cambridgeshire, England, **INORGANIC CHROMIUM(III) COMPOUNDS ,** Concise International Chemical Assessment,World Health Organization ,Document 76.

3- PROKISCH J., AKATZ S., KOVACS B., GYORI Z,1999**- speciation of chromium from industrial wostes and incinerated sludges**, Journal of chromatography , 774(1-2),363-371.

4- Divrikli U.,Horzum N.,Soylak M.,Elci L, 2006**-Heavy metal contents of some spices and herbal plants from western Anatolia to Turkey**. International Journal of Food Science and Technology, **41**, 712–716.

5- BLOOMFIELD G., BROWN C.D., SCHIFFER J., SPIVAK A., 2008- **HARRISON'S INTERNAL MEDICINE**,Medical,MCGraw HILL.

6- Linus Pauling Institute**, Micronutrient Research for Optimum Health Chromium**, OSU Oregon State University

7- Health science NIH-DHHS,2006-**Headquartered at the National Institute of Environmental,**National toxicology Program

8- GREVATT P.C.,ANDERSON R., CHAPIN R,DREW R.,1998- **Toxicological Review of Trivalent chromium,**EPA**.**

9- FSA, 1999- **Metals and other elements in infant foods**. Joint food safety and standards groups. Food surveillance information sheet number 190.

10- IKEMA A., NWANKWOALAB A., ODUEYUNGBOA S., NYAVORA K., EGIEBORA N. 2002- **Levels of 26 elements in infant formula from USA, UK, and Nigeria by microwave digestion and ICP-OES**. Food Chemistry, **77**, 439–447.

11- VORONINA V., ATANOVA G. M., NURAKHMETOV N. N., 1992- **TOXICOLOGICAL EVALUATION OF THE CONTAMINATION OF VEGETABLES BY CHROMIUM, PROTECTING THE ENVIRONMENT**, Kazakh State Universit,23.

12- DAYR.,UNDERWOOD A.L.,1991-**Quantitative Chemical Analysis**, sixthed.,Prentice-Hall,New Jersy.

13- ISSA M.,ISSA R.M.,SHALABY L.A.,2004-**Polarographic analysis**, Springerlink 176,0937-0633

14- Harvey D.,2000-**Modern Analytical chemistry** ,MCGraw HILL

15- HARISS D.C.,1995-**Quantitative Chemical Analysis**, fourthed, Editeurs.

16- BARKER G.C., JENKIN I.L., 1952**- Square-wave polarography**, Analyst,77,685.

17- BARKER G.C,GARDNER A.W.,1960 **– Pulse Polarography**, Z. Anal. Chem. , 173,79.

18- FLATO J.B., 1972- **Reference Electrodes Theory and Practice**, Anal. Chem. 44,75A

19- IZUTSU K., 2002- **Electrochemistry in Nonaqueous Solution**, copyright WILEY-VCH

20- KOUNAVES S.P.,1995-**Volametric Techniques**, tufts univesit Department of Chemistry Chapter 37.

21- Wang J.,2006**- Analytical electro chemistry** WILEY-VCH.

22- GREENLIEF,2004-**Cyclic Voltammeter and Anodic Stripping Voltammeter**, CH4200.

23- PATNAIK P**., DEAN'S ANALATICAL CHEMISTRY ,HANDBOOK SECONDEITION**, MCGraw-HILL

24- KALVODA R., KOPANICA M., 1989-**Adsorptive Stripping Voltammetry in Trace Analysis**,IUPAC,IUPAC,Pure.Appl.,61(1),97-112

25- HENZE,G.,**2003-Introduction to Polarography and Voltammetry**, Metrohm

26- SARACOGLU S.,SAYGI K. O.,ULUOZLU O. D.,TUZEN M.,SOYLAK M**., 2007- Determination of trace element contents of baby foods from Turkey,**Food Chemistry, 105, 1, 280-285.

27- CUBADDA F.,RAGGI A.,MARCONI E., **2005- Effects of processing on five selected metals in the durum weat food chain,** Microchemical Journal. 79(1-2), 97-102.

28- MANGABEIRA P.A.O., LAMPERTI L., DE ALMEDIA A. F., OLIVEIRA A.H.,ESCAIG F., SEVERO M. L. G., SILVA D. DA C., SALOES M., MIELKE M. S., LUCENA E.R., MARTINS M.C., SANTANA K.B., GAVRILOV K.L., GALLE P., LEVISETTI R., **2004-Accumulation of chromium in root tissues of Eichhornia crassipes (Mart) Solms in Cachoeria river-Brazil,** Applied Surface Science, **231-232**, 497-501.

29- CONI E., CAROLI S., LANNI D., BOCCA A., 1994- **A methodological approach to the assessment of trace elements in milk and dairy products ,** Food Chemistry, **50(2)**, 203-210.

30- NARIN I., KARS A ., SOYLAK M., 2007-**A novel solid phase extraction procedure on Ambrlite XAD-1180 for speciation of Cr(III), Cr(VI) and total chromium in environmental and pharmaceutical samples ,** journal of Hazardous Materials **6**,6816.

31- MOHAMED A. E., 1999- **Envirанmental variations of trace element concentrations in Egyptian cane sugar and soil samples (Edfu factories)** , Food Chemistry, **65- 4**, 503-507.

32- SOMER G., ÜNAL Ü., 2004**-** **A new and direct method for the trace element determination in cauliflower by differential pulse polarography,**Talanta, **62**, 323-328.

33- CROSMUN S.T.,MUELLER T.R. ,1975-**The determination of chromium (VI) in natural waters by differential pulse polarography**, Ananlytica Chimica Acta, **75** , 199-205.

34- LOCATELLI C., TORSI G., 2004- **Simultaneous square wave anodic stripping voltammetric determinationof Cr, Pb, Sn, Sb, Cu, Zn in presence of reciprocal interference:application to meal matrices,** Microchemical Journal, 78, 175– 180.

35- HARZDORF C., JANSER G., 1984- **The determination of chromium(VI) in waste water and industrial effluents by differential pulse polarography ,** Analytica Chimica Acte, 165, 201-207.

36- MELUCCI A. D., LOCATELL C., 2007**-** **Sequential voltammetric determination of trace metals in meals,** Microchemical Journal, **85**, 321–328.

37- SOMER G., NAKIS A., CIUNLU S., KALAYCI U., Ferat S., 2006- **Trace Element Determination in Brassica oleraceae** . acephale by Differential Pulse Polarography Turk J Chem , 30, 419 – 427.

38- STEPHEN A., HSIEH K., Ma T. S., 1988-**Determination of Chromium as Trivalent Chromium by Differential Pulse Polarography**, Trace Analysis of Toxic Metals, III.Mikrochim. Acta [Wien] III, 167-174**.**

39- JUGADE R., JOSHI A.P., 2006**-** **Highly Sensitive Adsorptive Stripping Voltammetric Method for the Ultra-trace Determination of Chromium(VI)**,Analytical Sciences , **22** , 4 -571.

40- M. PANELI .,VOULGAROPOULOS A. V. , KALCHER K. , 1993- **The Catalytic Adsorptive Stripping Voltammetric Determination of Chromium with TTHA and Nitrate,** Mikrochim. Acta **110**, 205-215.

41- PROKHORAVA G.V., IVANOV V.M., KOCHELAEVA G.A., 1999- **Azo compounds as reagents for the voltammetric determination of molybdenum (VI)**, Anal.chim 55,669-672.

42- WANG J.,JIANMIN L, 1992 -**Measurement of Ultratrace Levels of Chromium by Adsorptive-Catalytic Stripping Voltammetry in the Presence of Cupferron.** ANALYST, **117**, 1913- 1917.

43- GRABARCZYK M., KOROLCZUK M., 2003- **Modification of catalytic adsorptive stripping voltammetric methodof hexavalent chromium determination in the presence of DTPA and nitrate.** Anal Bioanal Chem , **376** , 1115–1118.

44- GHANDOUR M. A., EL-SHATOURY S. A., AZZA ALY M. M. , AHMED S. M., 2008 - **Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetric Determination of Hexavalent Chromium**, Analytical Letters, **29-8**, 1431 -1445.
45- LIN L., LAWRENCE N. S., THONGNGAMDEE S.,WANG J., LIN Y., 2005- **Catalytic adsorptive stripping determination of trace chromium (VI) at the bismuth film electrode**, Talanta 65 ,144–148.
46- BOBROWSKI A.j., BOGUSŁAW B., DOMINIK J., NIEWIARA E., SZALI´NSKA E., VIGNATI D., ZAEBSKI J., 2004- **Chromium speciation study in polluted waters using catalytic adsorptive stripping voltammetry and tangential flow filtration,** Talanta , 63 , 1003-1012.
47- VUKOMANOVIC D. V.,VANLOON G. W., NAKATSU K., ZOUTMAN D. E.,1997- **Determination of Chromium (VI) and (III) by Adsorptive Stripping Voltammetry with Pyrocatechol Violet,**MICROCHEMICAL JOURNAL **57**(971495)**,** 86-95.
48- SAFAVI A., MALEKI N., SHAHBAAZI H.R., 2006- **Indirect determination of hexavalent chromium ion in complex matrices by adsorptive stripping voltammetry at a mercury electrode,** Talanta, 68 ,1113-1119**.**
49- NGUEZ O. D., ARCOS M. J., 2002- **Simultaneous determination of chromium(VI) and chromium(III) at trace levels by adsorptive stripping voltammetry**, Analytica Chimica 470 , 241–252
50- Scholz 1, B. Lange 1, M. Draheim 1, PeLzer J., 1990-**The catalytic adsorptive stripping voltammetric determination of chromium with DTPA and nitrate,** Fresenius J Anal Chem 338 , 627 - 629
51- Korolczuk M. , Grabarczyk M. ,1999-**Selective voltammetric determination of chromium (VI) with DTPA and nitrate**, Fresenius J Anal Chem 363 ,421–423
52- Golimowski J., Valenta P., Niirnberg H. W**.,** 1985-**Trace Determination of Chromium in Various Water Types by Adsorption Differential Pulse Voltammetry**. Fresenius Z Anal Chem Verlag (322) 315-322
53- Boussemart M. I., vandenBerg C. M G , Ghaddaf M., 1992**- The determination of the chromium speciation in sea water using catalytic cathodic stripping voltammetry,** Analytlca Chumca Acta, Elsevler Science Publishers B V , Amsterdam ,262,103-115
54- MIHOLOVA D.,KOLHOVA D.,SZAKOVA J.,2002-**Efficiency of Modified Dry Decomposition for the Determination of Cr, Mo, Ni,and Ti in Plants**,Chem.,57(3),158-160.
55- Agric J,1979-**Determination of Chromium in Selected United States diets**,27(3) ,490-494.

56- TIGLEA P.,LICHTIG J.,2000-**Determination of Traces Of Chromium in Foods by Solvent Extraction Flame Atomic Absorption Spectrometry** . Analytical letters, 33(8), 1615-1624.
57- LIYONG L., ARMSTRONG K C., SPARKS R.D., NATHAN A., CARRINGTON J.,CHAMBERS Q.,ZI-LING X.,2007-**Quantitative Analysis of Trace Chromium in Blood Samples**, Anal. Chem,10(1021),ac060707.
58- LENDINEZ E., LORENZO M.L., CABERERA C.,LOPEZ M.C.,2001-**Chromium in basic foods of Spanish diet**, The Science Of The Total Environment, 7278(1-3), 183-189.
59- WOODEARL H.,1941-**Alow Temperature Wet Aching Method Applied To The Study Of The Electrolyte Composition Of The Ventricular Musculature And Lung Parenchyma Of The Dog**, J. Biol , Chem,132,215.
60- ALVAREZ J., MARO L.M., ARROYO J., GREAVES E. D.,RIVAS R., 2003-**Determination of calcium ,potassium, manganese, iron, copper and zinc levels in representative samples of tow onion cultivars using total refection X-ray fluorescence and ultrasound extraction procedure**, Elsevier 58(12),2183-2189.
61- HECKMAN J. R., BEAR F.,1991-**Variations in vegetable mineral content**, soil science society of America Journal,51(5)-677.
62- WIETESKE E .,ZIOEK A., SKA DRZEWI A. , **Extraction as a method for preparation of vegetable samples for the determination of trace metals by atomic absorption spectrometry**, Analytica Chmica Acta,330 (2-3), 251-257.
63- PARR J.F., LENTFER C.J.,LBOYD W.E.,2001-**A Comparetive analysis of wet and dry ashing techniques for the extraction of phytoliths from plant material**. Archaeological Science 28(8), 875-886.
64- JINDMED Br.,1967-**A Dry Ashing Method for the determination of blood lead using cathode ray polarography** , comparison with a wet Ashing Technique, 24,289-293.
65- BLANCO M. J., RIBO R .,TONAS T., OBIOLS J.,1994-**Validation Of microwave dissolution of lyophilized vegetable tissue for the subsequent determination of copper, lead, chromium and cadmium by using atomic absorption spectrometry**, Anal. Proc., 131, 353-356.
66- FRIEL J.K., NGYUEN N. 1986-**Dry-and wet-ashing techniques compared in analyses for zinc, copper, manganese, and iron in hair** . clinical chemistry 32, 739-742.
67- HSIEN Y.,KUO-HUNG T., CHEN-HUA W.,CHI-CHWEN L.,CHIH-JU G.J.,2010-**Efficient Microwave technology to immobilize heavy metal copper (Cu) Contaminated soil by microwave Energy**. ASEC, 14(1),21-24.

68- HARTNETT J.G., LUITEN A.N.,KRUPKA J.,TOBAR M.E., BILSKI P. 2002-**Influence of paramagnetic chromium ions in crystalline YAG at microwave frequencies** . J. Physics 35,13,301.
69- LENDINEZ E., LORENZO M.L., CABRERA C., LOPEZ M.C.,2001-**Chromium in basic foods of the Spanish diet: sea food, cereals , vegetables, olive oils and dairy products**.278(1-3),183-189.
70- KUKOLICH S.G., MCKAY R.T., BRECKENRIDGES M., FLORES L.D., MORRIS G.E., SICKAFOOSES M.,MORRISON D.L.,1995-**Microwave spectrum and structure for cyclopentadienyl chromium dicarbonyl nitrosyl** , the knowledge bank ,1811-29563
71- ABU-SAMRA A.,MORRIS S.J., KOIRTYOHANN S.K.,1975-**Wet ashing of some biological samples in a microwave oven**, Anal. Chem., 47(8), 1475-1477.
72- LEWIS G.P.,LOUGHLIN L.L., **Wet Ashing Using a closed system**, J. Clin. Pathol.,26(4), 311-312.
73- ASHRAF W., SEDDIGI Z., ABULKIBASH A., KHALID M. 2006-. **Levels of selected metals in canned .sh consumed in kingdom of Saudi Arabia**. Environmental Monitoring and Assessment, 117, 271–279.
74- Edited by the laboratrytalk editorial,2002 - **Analysis of chromium in waters using voltammetry**. News from Metrohm (UK)
75- THOMAS B., ROUGHAN J. A., WATTERS E. D., 2006**- Cobalt, chromium and nickel content of some vegetable** , Journal of the Science of Food and Agriculture England 25,7,771-776**.**
76- ISAAC R. A. , JOHNSON W. C., 1975- **Collaborative Study of Wet and Dry Techniques for the Elemental Analysis of Plant Tissue by Atomic Absorption Spectrophotometry,** J. AOAC, **58**, 436.
77- BOLINE D.R., SCHRENK W.G., 1977-**Atomic Absorption Spectroscopy of Copper and Iron in Plant Material,** J. AOAC, **60**, 1170.
78- BAUER J. O., 1982 – **Clinical Laboratory Methods** , Ninth edition, The C.V. Mosby Company , **USA**.
79- MADER P., SKAKOVA J. and MIHOLOVA D., 1998- **Classical Dry Ashing of Biological and Agricultural Materials**, Analusis, **26**, 121–129.
80- SARKIS N., RAMADAN A.A. , MANDIL H.,1996 -***Studying of Food Pollution by Selenium and Tellurium*** .Ph. D. Thesis , Aleppo University
81- SALEH M. A., RAMADAN A.A.,MANDIL H., 2008-**Pulse Anodic Stripping Voltammetric Analysis of some Toxic Elements (As,Pb,Cd,Cu) with Modified Electrodes**, Ph. D. Thesis , Aleppo University

82- KAMEL A. A., RAMADAN A.A., MANDIL H, 2008-**Development of Spectrophotometric Method for Determination of Some *Toxic Metal Pollutants,*** Ph. D. Thesis , Aleppo University.

83- **RAMADAN A. A., MANDIL H., 2009-**Wastewater Irrigation and Soil Contamination Effect on Some Leafy Vegetables Grown in Syrian Aleppo City, **Asian Journal of Chemistry**, **21(4), 3243-3252**

84- RAMADAN A.A.; MANDIL H, ISMAIL M.H., 2009- **Determination of Lead pollutants in Acid Batteries and Liquid Gases in Aleppo-Syrian company Using TSP and Chemical Trap Methods**, Asian Journal of Chemistry, 21 **(** 8)**,** 6562-6568**.**

85- RAMADAN A.A.; **MANDIL H,** KAMEL A.A., 2009-, **Spectrophotometric Determination of Copper(II) with 4-(2-Pyridylazo)-Resorcinol Disodium in Pharmaceuticals,** Asian Journal of Chemistry,V. 21**.**

86- MARDOK D.H.,**2002-ENCYCLOPEDIA of FOODS,** A GUIDE TO HEALTHY NUTRITION, Elsevier.

87- THOMAS B., ROUGHAN J. A., WATTERS E. D., 2006**- Cobalt, chromium and nickel content of some vegetable** , Journal of the Science of Food and Agriculture England 25(7),771-776**.**

88- DAUGHERTY M. L., 1992- **Chemical Hazard Evaluation and Communication Group, Biomedical and Environmental Information Analysis Section**, Health and Safety Research Division

الأبحاث المنشورة

Published Papers

1- MANDIL H.; SARKIS N.; AFTIM N.**,** 2010-**Determination of Chromium (VI) by Adsorptive Differential Pulse Polarographic with PAR ,** Research Journal of Aleppo University **,** Science Basic Series**, N.68.**

2- MANDIL H.; SARKIS N.; AFTIM N.,2011-**Simultaneous determination of chromium(VI) at Trace Level by adsorptive stripping voltammetric**,Asian Journal of Chemistry,23

Determination of Cr (VI) in some vegetables by differential pulse polarography

AFTIM N.

Thesis Submitted for M. Sc. Degree in Chemistry

“Dept. of Chemistry Faculty of Science and Faculty of Pharmacy Aleppo University”

INTRODUCTION

Chromium exists in III and VI oxidation states. The major toxic effects of Cr(VI) are chronic ulcers, dermatitis, corrosive reaction in nasal septum and local effects in lungs.

Tanaka and Ito first reported that Cr(III) and Cr(VI) give exceptionally high polarographic currents in the presence of a solution of EDTA and nitrate ions as a supporting electrolyte. There are some methods which use of nitrate ions as catalytic agents like cupferron, diphenylcarbazide,and polyamino acids, like DTPA, and TTHA. Cr(VI) is reduced at the surface of the electrode to Cr(III), which immediately forms a complex with TTHA, and then it gets reduced at the surface of the electrode to Cr(II) during a cathodic scan. The reduction product is reoxidized by nitrate ions to enhance the peak current by catalytic action. Another study has made a comparative account of square wave versus the differential pulse voltammetric behavior of Cr(VI)-TTHA. Another study has reported the use of DTPA for speciation studies of chromium, where the addition of Cr(VI) or Cr(III) to a solution containing DTPA in acetic-acetate medium (pH 6.2) gave a rise to the appearance of a single reduction peak at -1.22V. This peak corresponds to the electrochemical reduction of the Cr(III)–DTPA complex formed by the Cr(III) arising from the electrochemical reduction of the Cr(VI) during the accumulation stage, The fact that the single reduction peak leads to the conclusion that under these experimental conditions no complex is formed between the Cr(VI) and the DTPA, or if it is formed, it is not electrochemically active. The reduction current of the DTPA complex formed from Cr(III) aqueous complexes were not stable and gradually

diminished in height. However, Cr(III)–DTPA complexes formed from Cr^{3+} ions obtained by electrochemical reduction of Cr(VI) gave stable and well-defined reduction peaks.

In the present study, the reaction of Cr(VI) at trace levels, by DPAdSV and using a mixture of 4-(2-Pyridylazo) Resorcinol (PAR) and Diethylenetriammine Pentaacetic Acid (DTPA) as complexing agents was studied and this method was applied to determine Cr(VI) in some vegetables.

EXPERIMENTALS

Apparatus: Differential pulse adsorptive stripping voltammetric (DPAdSV) studies were carried out using Metrohm 757 VA . A Metrohm 757 VA stands with a multi-mode electrode (MME) operating in the hanging mercury drop electrode (HMDE) as a working electrode, an auxiliary platinum electrode and a reference electrode, double junction type, Ag/AgCl saturated with a 3.0M KCl solution and the three-electrode cell were used (Germany). Very pure nitrogen gas (99.999%) was used for de-oxygenation. pH meter from Radiometer company model Ion Check was used to study and monitor the pH effects.

Reagents and solutions: All of the chemicals were used from the AR grade. The solutions were prepared in double-distilled water. A stock standard solutions of Cr(VI) were prepared by dissolving the adequate amount of CrO_3 in water. Solution of the chelating agents were prepared by dissolving the appropriate quantities of PAR 4-(2-Pyridylazo) Resorcinol in water and (DTPA) Diethylenetriammine Pentaacetic Acid in water.

General procedure: The base solution is used for analytical determination of chromium with PAR. this solution contains 0.5ml of 0.1mol.L^{-1} ammonium-acetate (the pH was adjusted to pH 6.0 ± 0.2 with CH_3COOH 0.1M) solution,100 µl of 10^{-5}mol/L^{-1} of PAR . Another base solution with DTPA contains 2.5ml of (0.1mol.L^{-1} of ammonium acetate , 0.05mol.L^{-1} of DTPA, and 2.5mol.L^{-1} of sodium nitrate, the pH was adjusted to 6.2 ± 0.1, using NaOH). but when using a mixture of PAR and DTPA contains 100µL of 10^{-5}mol/L^{-1} of PAR and 2.5ml of solution 0.1mol.L^{-1} of ammonium acetate , 0.05mol.L^{-1} of DTPA, and 2.5mol.L^{-1} of sodium nitrate, the pH was

adjusted to 6.0 ± 0.2, using NaOH. then it was diluted to a total volume of 10ml. When using PAR, a waiting time of 7 minute is required after each addition of chromium(VI) to the solution .The solution was deaerated with nitrogen for 5 min before actual recording. In all cases, blank recordings were performed and necessary corrections were made in the calculations. Fig. 1.

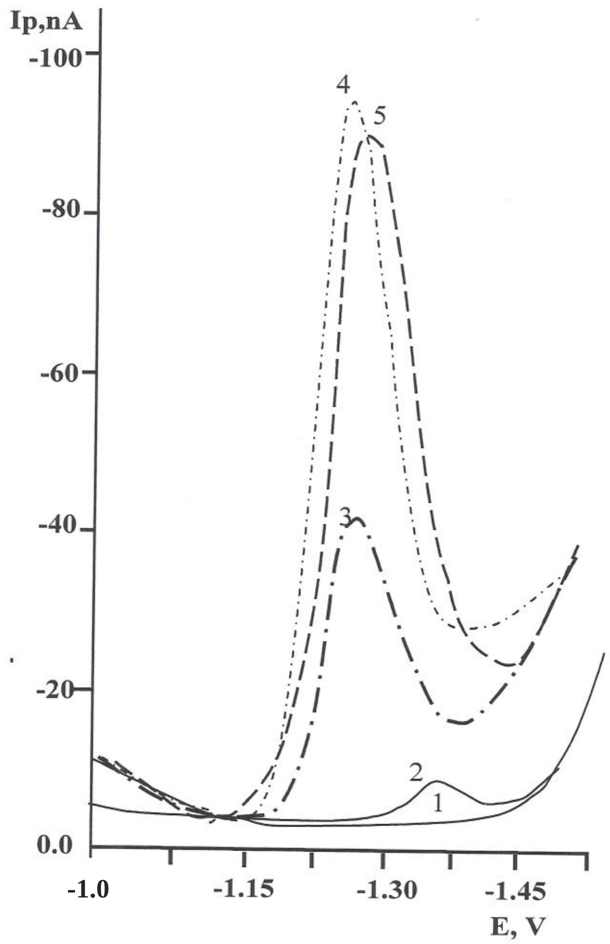


Fig.1. Adsorptive stripping voltammograms obtained for Cr(VI) in the presence of :

(1) 0.625mol/L $NaNO_3$+ 0.025M CH_3COONH_4, (2) 5mMCH_3COONH_4+ 10^{-7}M PAR; 4nM Cr(VI), (3 and 4) 1+ 0.0125M DTPA+ 4nM Cr(VI), (5)1+10^{-7}M PAR +0.0125M DTPA+ 0.4nM Cr(VI), (E_{dep},-1.1V;t_{dep},120s), T=45ºC curves (1,2,4,5), T=30ºC (curve 3).

RESULTS AND DISCUSSION

Effect of concentration of the Electrolyte : CH_3COONH_4 was selected as a base electrolyte that gives a smooth baseline for the entire potential range of studies. The concentration of CH_3COONH_4 was varied from 0.5 mM to 10 mM while other parameters were kept constant. 5 mM of CH_3COONH_4 was selected as a supporting electrolyte.

Effect of concentration of PAR: To a solution containing 5 mM of CH_3COONH_4 and 480.7nM of Cr(VI) solution with pH 6.0, varying concentrations of PAR were added in the range 20-200 nM. (Fig. 2). The peak current increased up to a ligand concentration of 100 nM, and remained constant above this value.

The effect of time for formation complex was studied from 0 to 10 min. the time was selected at 7min. which had been the best time. Therefore it was used for all the studies.

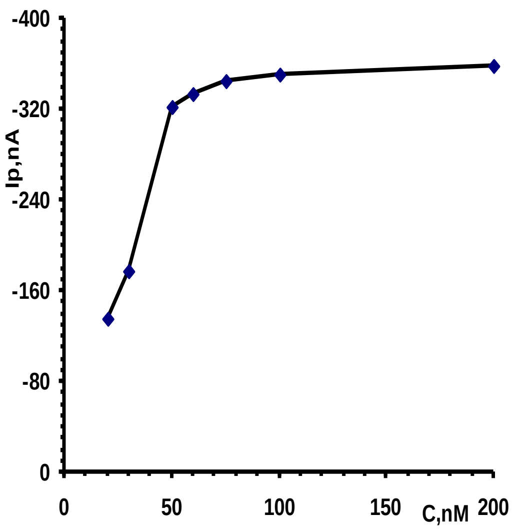


Fig.2: Effect of the concentration of PAR on the Ip in 5 mM CH_3COONH_4 solution (pH 6.0), with 480.7nM Cr(VI). 1- $Ip_{,PAR}$, 2-$Ip_{,Cr(VI)}$

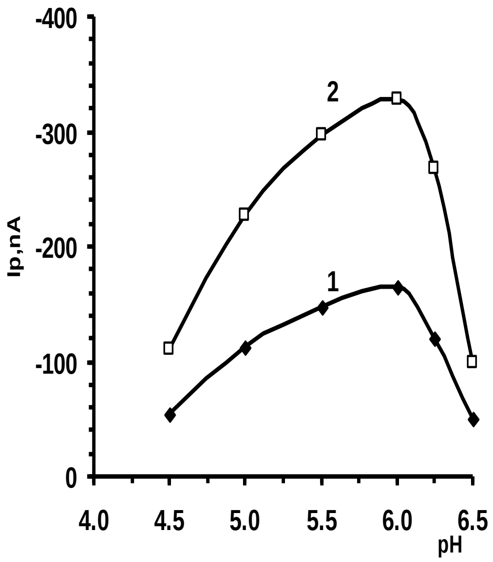


Fig.3: Effect of the pH on Ip in the presence of, 5 mM CH_3COONH_4,0.1μM PAR, with Cr(VI) 1) 240.3nM , 2) 480.7nM

Effect of pH:The pH was varied from 4.5 to 6.5 using diluted ammonia and diluted CH_3COOH (0.1M) solutions. The dependence of peak current (Ip) on pH is shown in Fig.3. The best results with respect to enhancement, shape and reproducibility of the peak current were obtained in 5 mM of acetate ammonuim buffer solution in pH= 6±0.2 by using DPAdSV method.

Effect of accumulation potential : An adsorptive accumulation of the complex was carried out at different potentials from -0.2 to –1.4 V. The peak current was found to be maximum for an accumulation potential of –1.1 V. Hence, this potential was selected for further analysis. The variation of the peak current with the accumulation potential is shown in Fig. 4.

Effect of the accumulation time:An adsorptive accumulation of the complex was carried out for different periods from 0 sec to 160 sec. Initially, there was an increase in the peak current with the accumulation time; however, equilibrium was reached in about 120 sec to 160sec (Fig. 5) .

Effect of pulse amplitude: The effect of pulse amplitude positive and negative on DPP polarograms using HMDE for Cr(VI) in ammonium acetate solution pH=6 was studied. The peak current Ip increases proportionally with the increasing of pulse amplitude up to the value 100mV. Therefore the value of pulse amplitude 100mV was chosen for the highest and sharp peak .

Effect of temperature studies: The effect of temperature was studied on Ip for the adsorptive of Cr (VI) on HMDE, in the range between 25 to 50 ^{o}C . We noticed that the Ip was being increased with the elevation of temperature up to 45 ^{o}C and then it was being decreased. Also, we noticed that the peak potential Ep was being decreased from (-1.43. to -1.36 V) with the elevation of temperature from 25 to 35 ^{o}C, then the Ep was being stable with the elevation from 35 to 45 ^{o}C and finally the Ep was being decreased Fig.6. So, the 45 ^{o}C was the best degree because it has a high sensitivity Ip & stable Ep.

Effect of DTPA and PAR for determination of Cr(VI):Each complexing agent, PAR and DTPA with Cr(VI) 4nM was studied alone and a mixture of them with Cr(VI) 0.4nM was studied. As a result, only one reduction peak was observed at -1.36V and -1.228V for both PAR and DTPA respectively and at -1.284V for the mixture. The current peak of Cr(VI) with DTPA was being increased as the temperature was being raised from 30°C to 45°C. However the current peak of DTPA and PAR mixture with Cr(VI) was increased more than using each agent alone at 45°C .

Description**:** by a chemical reaction, PAR was formed complex with Cr(VI) after 7 min of adding , then the resulting complex was transformed to analytical cell. the adsorbed Cr(VI)-PAR was reduced electrochemically to Cr(III) during the accumulation potential stage . In the presence of DTPA, these free Cr(III) formed a complex with DTPA on HMDE. A highly sensitive and sharp peak was appeared as a result of the reduction of Cr(VI) in the complex PAR-Cr(VI) and the formation of a complex between Cr(III) and DTPA

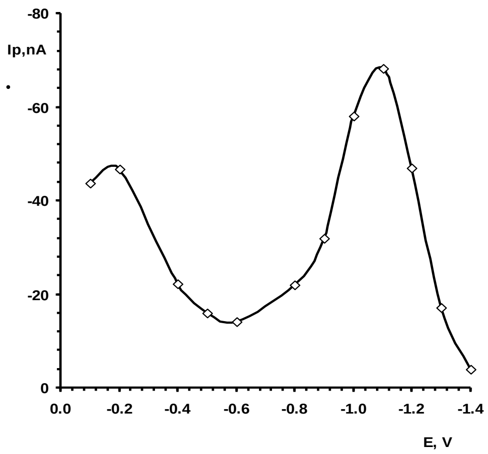


Fig.4: Effect of the accumulation potential on the Ip in the presence of 5 mM CH_3COONH_4, 0.1µM PAR,at (pH 6.0), $C_{Cr(VI)}$ 480.7nM

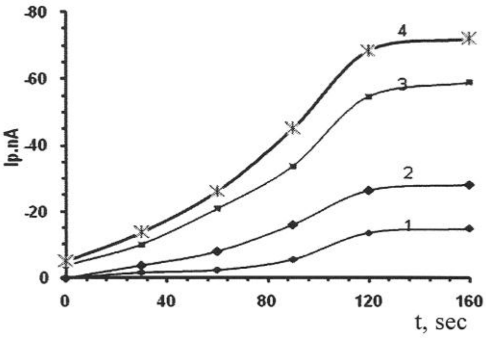


Fig.5**:** Effect of the accumulation time(t) on the Ip in 5 mM CH_3COONH_4,0.1µM PAR solution (pH 6.0) with Cr(VI): (1) 96.15nM , (2) 192.3nM, (3)384.6nM, (4) 480.7nM

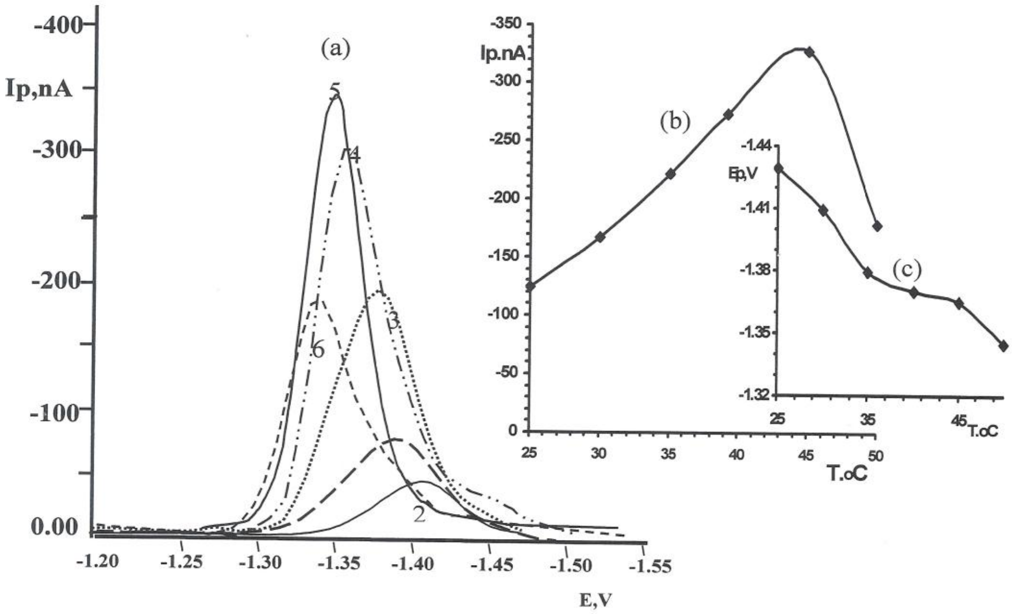


Fig.6: The effect of temperature on the Ip in 5 mM CH_3COONH_4+ 0.1µM PAR solution at pH 6.0, $C_{Cr(VI)}$ = 480.7 nM, t=120sec, Ep=-1.1V
(a): 1) 25°C, 2) 30°C, 3) 35°C, 4) 40°C, 5)45°C, 6)50°C, (b) Ip=f(T) , (c) Ep=f(T).

***Calibration curves*:** Calibration curves for the determination of Cr(VI) by DPAdSV using PAR, DTPA and PAR + DTPA as complexing agent at pH=6.2 were studied. Only one peak was observed, the peak current (Ip) is proportional to the concentration of Cr(VI) over the ranges 0.96 to 489.7nM using PAR ($y = 1.151 x – 0.233$, $R^2 = 0.9996$); 0.195 to 307.75nM using DTPA ($y=23.12X-2.555$, $R^2=0.9996$)and 0.0288 -6.000nM using PAR + DTPA ($y=198.1X+5.474$, $R^2=0.9994$), y: I_p, nA and X: $C_{Cr(VI)}$, nM). Table 1. The limits of quantifying Cr(VI) were 0.961 ,0.481 and 0.0481 nM with the relative standard deviation (RSD) of ±4.6 ±5.2 and ±4.6% using PAR, DTPA and PAR + DTPA respectively.

Table(1)

Evaluation of accuracy and precision for determination of the Cr(VI) with PAR, DTPA and mixture of PAR&DTPA on HMDE by DPADSV .

complexing agents	$C_{Cr(VI)}$ taken, nM	$C_{Cr(VI)}$ found, $\overline{X}$, nM	SD, nM	Analytical standard error, $\frac{SD}{\sqrt{n}}$, nM	Confidence limits $\overline{X} \pm \frac{SD}{\sqrt{n}}$ t, nM	RSD %
PAR	0.961	0.965	0.0444	0.0199	0.965 ± 0.0550	4.6
	1.925	1.925	0.0789	0.0353	1.925 ± 0.0980	4.1
	4.807	4.830	0.1932	0.0864	4.830 ± 0.2398	4.0
	9.615	9.626	0.3369	0.1507	9.626 ± 0.4183	3.5
	19.25	19.25	0.616	0.275	19.25 ± 0.765	3.2
	48.07	48.18	1.253	0.560	48.18 ± 1.556	2.6
	96.15	96.22	2.213	0.990	96.22 ± 2.748	2.3
	192.30	192.30	3.846	1.720	192.30 ± 4.775	2.0
	288.50	289.33	5.208	2.329	289.33 ± 6.466	1.8
	384.60	384.14	5.378	2.405	384.14±6.677	1.4
	480.70	482.21	5.787	2.588	482.21±7.185	1.2
DTPA	0.195	0.188	0.0109	0.0049	0.188 ± 0.0135	5.8
	0.481	0.478	0.0249	0.0113	0.478 ± 0.0309	5.2
	0.961	0.961	0.0432	0.0193	0.961 ± 0.0536	4.5
	1.925	1.920	0.0768	0.0343	1.920 ± 0.0953	4.0
	4.807	4.785	0.1723	0.0771	4.785 ± 0.2139	3.6
	9.615	9.620	0.3784	0.1692	9.620 ± 0.4698	3.2
	19.25	19.32	0.541	0.2419	19.32 ± 0.6717	2.8
	48.07	48.22	1.206	0.5394	48.22±1.4972	2.5
	96.15	96.20	2.309	1.0326	96.20±2.8664	2.4
	192.30	192.0	4.423	1.9781	192.0±5.4912	2.3
	288.50	288.35	5.767	2.5792	288.35±7.1598	2.0
	307.75	308.80	5.558	2.4857	306.56±6.9003	1.8
PAR + DTPA	0.0288	0.0300	0.00162	0.00073	0.0300 ± 0.00201	5.4
	0.0481	0.0485	0.00218	0.00097	0.0485 ± 0.00269	4.5
	0.0961	0.0950	0.00399	0.00178	0.0950 ± 0.00495	4.2
	0.195	0.194	0.0074	0.0034	0.194 ± 0.0092	3.8
	0.481	0.481	0.0164	0.0073	0.481 ± 0.0204	3.4
	0.961	0.964	0.0289	0.0129	0.964 ± 0.0359	3.0
	1.925	1.920	0.0538	0.0241	1.920±0.0668	2.8
	2.884	2.860	0.0715	0.0320	2.860±0.0888	2.5
	3.846	3.840	0.0883	0.0395	3.840±0.1096	2.3
	4.807	4.785	0.0957	0.0428	4.785±0.1188	2.0
	6.000	5.980	0.1076	0.0481	5.980±0.1336	1.8
	7.692	7.668	0.1917	0.0857	7.668±0.2380	2.5

n=5 , t=2.776

APPLICATIONS

Determination of Cr, in some vegetables (cauliflower, radish and cabbage) by using Differential pulse adsorptive stripping voltammetry (DPAdSV) with 4-(2-Pyridylazo) Resorcinol (PAR) and Diethylenetriammine Pentaacetic Acid (DTPA) as complexing agents in presence acetate buffer of pH 6.2 and hanging dropping mercury electrode HMDE were proceeded. The results of quantitative analysis for Cr were calculated by standard addition methods, See Table 2.

TABLE (2)

Determination of Cr in some vegetables (cauliflower, radish and cabbage) by using DPADSV methods on HMDE at pH= 6.2 and AAS

Vegetable	DPADSV		AAS	
	$\bar{x}$, ppm	RSD%	$\bar{x}$, ppm	RSD%
Cauliflower	0.660-0.800	2.4-1.8	0.692-0.794	2.8-3.2
Radish	0.680-0.834	2.5-2.0	0.694-0.816	3.0-2.7
Cabbage	0.480-0.550	2.6-2.2	0.54-0.628	3.3-3.8

CONCLUSION

Differential pulse adsorptive stripping voltammetry (DPAdSV) for determination of Cr(VI), with 4-(2-Pyridylazo)Resorcinol (PAR) and Diethylenetriammine Pentaacetic Acid (DTPA) as complexing agents in presence of acetate buffer of pH=6.2 were studied. Only one peak was observed at -1.36V, -1.218V and -1.288V by using PAR , DTPA and PAR+DTPA . The peak current (Ip) is proportional to the concentration of Cr(VI) over the ranges from 0.96 to 288.5nM by using PAR, 0.1923 to 30nM by using DTPA and 0.023 to 6.000nM by using PAR + DTPA .The limits of Cr(VI) quantifying were 0.961nM, 0.481nM and 0.048nM respectively, with the relative standard deviation (RSD) of $\pm$4.6 $\pm$5.2 and $\pm$4.5% by using PAR, DTPA and PAR + DTPA respectively. Therefore the proposed methods can be applied for the determination of Cr(VI) in some vegetables.

ALEPPO UNIVERSITY
Faculty of Science
Department of Chemistry

Determination of Cr (VI) in Some Vegetables by Differential Pulse Polarography

Thesis Submitted for M. Sc. Degree in Chemistry

Submitted by

Nadin AFTIM

Supervised by

Prof. Dr. H. MANDIL

Dr. N. SARKIS

2010

ALEPPO UNIVERSITY
FACULTY OF SCIENCE
Department of Chemistry

Determination of Cr (VI) in Some Vegetables by Differential Pulse Polarography

Thesis Submitted for M. Sc. Degree in Chemistry

Submitted by

Nadin AFTIM

2010